

ИЗДАТЕЛЬСТВО

«М И Р»

**PRINCIPLES
OF MAGNETIC
RESONANCE**

with Examples from
Solid State Physics

Charles P. Slichter

Professor of Physics
University of Illinois

Ч. СЛИКТЕР

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

с примерами из физики твердого тела

Перевод

Н. Н. КОРСТА и Б. Н. ПРОВОТОРОВА

под редакцией

Г. В. СКРОЦКОГО

HARPER & ROW PUBLISHERS
NEW YORK, EVANSTON, AND LONDON

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“ МОСКВА 1967

Настоящая книга представляет собой учебный курс теории магнитного резонанса, охватывающий основные разделы этой области физики (особенно ядерный магнитный резонанс и электронный спиновый резонанс) и возможные его применения как метода исследования физических свойств вещества и особенно твердых тел. В книгу включены также оригинальные задачи, способствующие усвоению материала.

Книга рассчитана на физиков, химиков и инженеров, применяющих или собирающихся использовать методы радиоспектроскопии и магнитного резонанса в своих исследованиях.

Она может служить дополнительным пособием для преподавателей и студентов по курсам экспериментальной физики и физики твердого тела в университетах и физико-технических вузах.

Индекс 2-3-2

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

К явлениям магнитного резонанса относят обычно широкий класс явлений, в котором можно выделить как в известной мере самостоятельные следующие разделы: 1) ядерный магнитный резонанс, 2) электронный парамагнитный резонанс (называемый также электронным спиновым резонансом) в ионных кристаллах, парамагнитных солях, полупроводниках и т. п., 3) ферромагнитный резонанс (сюда относятся явления магнитного резонанса в спиновых системах ферромагнетиков, антиферромагнетиков и ферритов). К тому же классу явлений можно еще отнести разнообразные эффекты в металлах, полупроводниках, в жидкостях и газах, связанные с их поведением в переменных электромагнитных полях различной частоты.

Каждый из указанных выше трех разделов довольно подробно освещен в имеющейся на русском языке книжной и обзорной литературе. Можно, например, указать фундаментальный труд А. Абрагама «Ядерный магнетизм» (ИЛ, 1963) и оригинальную монографию С. А. Альшулера и Б. М. Козырева «Электронный парамагнитный резонанс» (Физматгиз, 1961). Однако эти книги рассчитаны на подготовленных читателей и трудны для тех, кто впервые приступает к изучению этой большой области физики.

Предлагаемая вниманию советского читателя книга известного американского ученого, профессора Иллинойского университета Чарльза П. Сликтера «Основы теории магнитного резонанса» как по форме изложения, так и по подбору и расположению содержащегося в ней материала представляют собой учебник по физике магнитного резонанса. Все важные для понимания предмета специфические вопросы теории излагаются значительно более подробно, чем это делается в монографиях и журнальных статьях. Приводится много иллюстраций и примеров, даны задачи и упражнения. Читатель без особого труда может выполнить все приведенные в книге вычисления, освоить методы решения и анализа конкретных физических задач.

Книга вполне доступна для аспирантов и студентов старших курсов университетов и физико-технических вузов. Она несом-

ненно будет полезна для научных работников — как теоретиков, так и экспериментаторов, которым по характеру работы необходимо познакомиться с основами теории магнитного резонанса. Следует отметить, что особенно интересной она будет для тех, кто занимается применениями методов магнитного резонанса (электронного и ядерного) в физике твердого тела.

Кроме того, овладение материалом этой книги значительно облегчит изучение специальных монографий (типа указанных выше) и оригинальных научных статей.

Книга содержит много удачных педагогических находок и приемов, позволяющих просто, строго и без большой затраты времени изложить некоторые трудные вопросы теории магнитного резонанса. В ней можно найти ценный материал для курсов лекций по физике и электронике твердого тела, радиоспектроскопии, теории электромагнитного поля в среде, физике магнетизма и т. п.

В книге имеется краткая библиография — книги, обзоры и некоторые основные статьи, в которых можно найти материал, дополняющий сведения, изложенные в основном тексте. Большинство рекомендованных автором книг имеется в русском переводе. Однако в целом рекомендуемая литература рассчитана на американского читателя. В связи с этим редактор счел целесообразным несколько дополнить библиографию ссылками на имеющиеся на русском языке руководства и обзоры.

Перевод книги дается полностью. Были исправлены лишь замеченные переводчиками и редактором опечатки, а также устранены некоторые неточности в тексте. Автор любезно прислал предисловие к русскому изданию, а также ряд исправлений и список замеченных им опечаток (все они учтены в настоящем издании). Редактор пользуется случаем выразить свою благодарность проф. Сликтеру за большое внимание к русскому изданию его книги.

Проф. Г. В. СКРОЦКИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Самой большой наградой за труд, связанный с написанием книги, является удовлетворение, которое испытывает автор, когда он узнает, что читатель находит его книгу полезной. Я был удовлетворен вдвойне, когда узнал, что перевод моей книги будет издан в СССР под редакцией проф. Г. В. Скроцкого и, таким образом, моя книга станет еще более доступной советским физикам и химикам.

В 1962 г. я имел удовольствие гостить в Советском Союзе в течение месяца в связи с программой обмена между Академией наук СССР и Американской национальной Академией. Эта поездка дала мне возможность познакомиться с выдающимися работами, проводимыми во многих лабораториях Советского Союза, и встретиться со многими учеными, чьи имена я долгое время знал только по опубликованным работам. Особое удовольствие доставила мне возможность встретиться со студентами, многие из которых по праву стали теперь известными учеными, о чем можно судить по научным публикациям. Повсюду меня встречал самый радушный прием, и я покинул Советский Союз с чувством теплой дружбы ко многим моим новым знакомым.

Я надеюсь, что в русском переводе книга окажется полезной для изучающих магнитный резонанс, и что читатели, так же как и я, поймут, что наука перебрасывает мост между нашими странами.

ЧАРЛЬЗ П. СЛИКТЕР

Иллинойский университет
Май 1966 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

После того как в 1946 г. Перселл, Паунд и Торри в Гарварде и Блох, Хансен и Паккард в Стэнфорде впервые успешно наблюдали явление магнитного резонанса, поток исследований в этой области нарастал с удивительной быстротой. В настоящее время перед приступающим впервые к изучению предмета встает очень трудная проблема. Начав читать статью в периодической литературе, он скорее всего в первом же параграфе обнаружит ссылку на более раннюю работу, на которой основывается данная статья и которая предполагается хорошо известной читателю. В свою очередь, эта работа опирается на другие исследования, так что несчастному новичку будет казаться, что он никогда не доберется до конца.

Я чувствовал, что оканчивающие высшие учебные заведения студенты, аспиранты и специалисты других профилей, начинающие исследовательскую работу в области магнитного резонанса, нуждаются в книге, в которой детали вычислений излагаются более подробно, чем это необходимо лицам, уже знакомым с предметом.

Настоящая книга рассчитана на читателя, прослушавшего годичный курс квантовой механики в объеме учебника Шиффа, Бома¹⁾ или Паулинга и Вильсона [11] и знакомого с основами статистической механики, в частности с функциями распределения. От читателя практически не требуется специальных знаний в области физики твердого тела, хотя, вероятно, такие знания были бы полезны при чтении одного или двух мест в книге.

Я включил в книгу задачи разной степени трудности. Возможно, они окажутся интересными для преподавателей, читающих курсы квантовой механики. Я попытался также снабдить книгу полезной и небольшой по объему библиографией. Принципы, на основании которых производился отбор статей и книг, подробно разъясняются во введении к библиографии.

В основу книги положен курс лекций «Магнитный резонанс в твердых телах», который был прочитан мной в Гарвардском

¹⁾ Л. Ш и ф ф, Квантовая механика, ИЛ, 1959; Д. Б о м, Квантовая теория, Наука, 1965.

университете в течение весеннего семестра 1961 г. Первый набросок книги я сделал в Кэмбридже, а второй — летом и осенью 1961 г. в Урбане, где я повторно читал курс лекций в Иллинойском университете.

Аудитория в обоих университетах состояла из физиков и химиков, а также из исследователей, работающих в области прикладной физики. Слова «в твердых телах», введенные в название курса лекций и отраженные в подзаголовке данной книги, указывают на то, что я имел в виду как конечную цель применение магнитного резонанса для исследования различных физических проблем. В книге не описывается применение магнитного резонанса в конкретных случаях. В ней изложены лишь основные положения магнитного резонанса. Область магнитного резонанса настолько обширна, что при отборе тем и примеров полезно иметь в виду определенные применения.

Основные положения магнитного резонанса разрабатывались многими исследователями. При изложении этих вопросов в книге я многое переработал в контакте со своими студентами. Часть книги в предварительном виде была прочитана в «Летней школе по физике твердого тела» при Высшей Нормальной школе в Париже в 1958 г., но главную работу по подготовке книги к печати я проделал в Кэмбридже в связи с «Лебовскими лекциями». Приглашение читать лекции создало не только благоприятные условия для работы над книгой, но и породило желание сделать что-то такое, что впоследствии напоминало бы мне об этом визите.

Я благодарен многим моим коллегам за просмотр первого и второго вариантов рукописи, полезные советы и замечания. В особенности я благодарен Дж. Бенедеку, Д. Пайнсу, А. Редфилду, Р. Шумахеру, Р. Тэккеру, Р. Силсби и Э. Перселлу за ценные советы. Я благодарен также моим студентам, проделавшим трудные выкладки и помогавшим мне устранять ошибки в рукописи.

Ч. СЛИКТЕР

Глава 1

ПОНЯТИЕ О МАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ

§ 1. Введение

Магнитным резонансом называют явление, которое наблюдается в системах частиц, обладающих как магнитными, так и механическими моментами. Как будет видно из последующего, термин *резонанс* означает, что при экспериментальном наблюдении явления производится настройка на собственную частоту магнитной системы, соответствующую в рассматриваемом случае частоте гироскопической прецессии магнитного момента системы во внешнем постоянном магнитном поле. Поскольку эта частота аналогична характеристическим частотам атомных спектров и находится обычно в высокочастотной (для ядерных спинов) или в сверхвысокочастотной (для электронных спинов) областях, мы будем часто пользоваться в дальнейшем терминами *высокочастотная* или *сверхвысокочастотная спектроскопия*.

Достоинство резонансного метода заключается в том, что он позволяет обнаруживать и выделять из полной магнитной восприимчивости очень небольшие ее изменения, обусловленные различными причинами. Наиболее эффективным примером, несомненно, является наблюдение очень слабого ядерного парамагнетизма железа на фоне электронного ферромагнетизма. Резонансные методы дают возможность получать такую точную и детальную информацию о магнитных свойствах вещества, которая едва ли может быть получена какими-либо другими методами.

Одна из причин интенсивного проникновения методов магнитного резонанса в различные области физики заключается в том, что они позволяют получать информацию о процессах на атомном уровне. В этой книге мы стремимся дать некоторые сведения, необходимые или полезные с точки зрения применения магнитного резонанса для изучения твердого тела. Большая часть книги посвящена рассмотрению явления ядерного магнитного резонанса, однако в последних главах в центре внимания стоят некоторые проблемы, особенно важные при изучении электронного спинового резонанса. Большинство положений, развитых в первых главах книги, конечно, в равной степени

применимо как к ядерному, так и к электронному магнитному резонансу.

Наша цель не состоит в том, чтобы рассказать, как применять магнитный резонанс для исследования твердого тела. Интерес к магнитному резонансу возрос до такой степени и вылился в такое количество новых концепций и результатов, что всякий автор или лектор сталкивается с большими трудностями при отборе материала. В этой книге, обращаясь к изучению твердого тела, мы преследовали цель на этом примере поставить основные физические вопросы, требующие обсуждения в проблеме магнитного резонанса, а также получить наибольшее число конкретных примеров, иллюстрирующих формальные методы.

Как отмечено выше, мы рассматриваем магнитные системы, обладающие механическими моментами. Примерами таких систем могут служить электронные спины или ядра атомов. Такая система, как ядро, может состоять из большого количества частиц, связанных вместе таким образом, что в любом возможном состоянии она обладает полным магнитным моментом μ и полным механическим моментом J . Эти векторы можно считать параллельными, вследствие чего можно написать

$$\mu = \gamma J, \quad (1.1)$$

где γ — скалярная величина, которая называется гиромагнитным отношением. Для любого состояния ядра задание волновой функции в принципе дает возможность вычислить обе величины μ и J . Эти расчеты показывают, что гиромагнитное отношение γ зависит от состояния ядра. Вычисления такого рода выходят за рамки этой книги.

В квантовой теории величины μ и J представляют собой векторные операторы. Смысл утверждения о «параллельности» двух операторов может быть выяснен при рассмотрении матричных элементов этих операторов. Предположим, что мы определили безразмерный оператор механического момента I соотношением

$$J = \hbar I; \quad (1.2)$$

здесь I^2 имеет собственные значения $I(I+1)$, где I является целым или полуцелым числом. Любая компонента I (например, I_z) коммутирует с I^2 , поэтому мы можем одновременно определить собственные значения операторов I^2 и I_z . Обозначим эти собственные значения соответственно через I и m . Величина m может принимать $2I+1$ значение: $I, I-1, \dots, -I$. Соотношение (1.1) теперь можно записать в развернутом виде

$$(Im | \mu_{x'} | Im') = \gamma \hbar (Im | I_{x'} | Im'), \quad (1.3)$$

где $\mu_{x'}$ и $I_{x'}$ — проекции операторов μ и I на произвольное направление x' . В справедливости этого равенства можно убедиться, воспользовавшись теоремой Вигнера — Эккарта, которая рассматривается в гл. 6.

В этой вводной главе кратко рассматриваются основные положения магнитного резонанса и без доказательства принимаются некоторые существенные положения и выписываются некоторые уравнения, обоснование которых дано в последующих главах.

§ 2. Элементарная теория резонанса

В последующих главах явление магнитного резонанса рассматривается как с классической, так и с квантовомеханической точек зрения. Классическое описание оказывается особенно полезным при обсуждении динамических или переходных эффектов. В качестве введения в физику магнитного резонанса мы рассмотрим вначале элементарную квантовомеханическую теорию этого явления.

При включении магнитного поля H каждое ядро приобретает дополнительную энергию $-\mu \cdot H$, которую называют зеемановской. Гамильтониан в этом случае имеет очень простой вид

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H. \quad (1.4)$$

Направляя ось z вдоль приложенного постоянного магнитного поля H_0 , получаем

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z. \quad (1.5)$$

Собственные значения этого гамильтониана являются произведениями величины $\gamma \hbar H_0$ на собственные значения оператора I_z . Поэтому возможные значения энергии равны

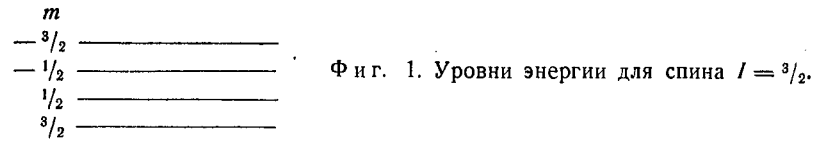
$$E = -\gamma \hbar H_0 m, \quad m = I, I-1, \dots, -I. \quad (1.6)$$

Схема уровней энергии для случая $I=3/2$, который имеет место для ядер Na и Cu, приведена на фиг. 1, где уровни эквидистантны и расстояние между ними равно $\gamma \hbar H_0$.

Существование такой системы уровней энергии можно обнаружить по появлению избирательного поглощения. Для этого необходимо включить взаимодействие, которое могло бы вызвать переходы между уровнями. Для удовлетворения закона сохранения энергии необходимо, чтобы это взаимодействие изменялось во времени с угловой частотой ω , определяемой соотношением

$$\hbar \omega = \Delta E, \quad (1.7)$$

где ΔE — разность энергий между начальным и конечным уровнями зеемановского энергетического спектра. Более того, матричный элемент этого взаимодействия, связывающий начальное и конечное состояния системы, должен быть отличным от нуля.



Чаще всего для наблюдения магнитного резонанса применяют переменное магнитное поле, направленное перпендикулярно постоянному полю. Если амплитуду переменного поля обозначить через H_x^0 , то часть полного гамильтониана, приводящая к переходам, будет иметь вид

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = -\gamma \hbar H_x^0 I_x \cos \omega t. \quad (1.8)$$

Оператор I_x имеет отличные от нуля матричные элементы $\langle m' | I_x | m \rangle$, связывающие состояния m и m' , только в случае выполнения равенства $m' = m \pm 1$. В соответствии с этим разрешены переходы только между соседними уровнями, что дает

$$\hbar \omega = \Delta E = \gamma \hbar H_0, \quad (1.9)$$

или

$$\omega = \gamma H_0. \quad (1.9a)$$

Заметим, что постоянная Планка не входит в последнее соотношение, определяющее условия резонанса. Это обстоятельство указывает на возможность классической интерпретации явления. Ниже будет показано, что классическое описание действительно также приводит к соотношению (1.9a). Рассмотрение обоих подходов, классического и квантовомеханического, позволяет более глубоко понять изучаемые явления.

Соотношение (1.9a) позволяет вычислить частоту, при которой можно наблюдать резонанс, если известно, каким образом можно определить γ . Методы вычисления этой величины для ядер лежат вне области наших интересов, хотя они и имеют очень большое значение в теории структуры ядра. Однако правильно оценить порядок величины γ можно на основе простой классической модели.

Вычислим магнитный и механический моменты частицы массы m и заряда e , движущейся по окружности радиуса r с периодом T . В этом случае механический момент

$$J = mvr = m \frac{2\pi r^2}{T}, \quad (1.10)$$

а магнитный момент

$$\mu = iA \quad (1.11)$$

(мы рассматриваем систему как контур тока i , охватывающий площадь A). Поскольку $i = (e/c)(1/T)$, получаем

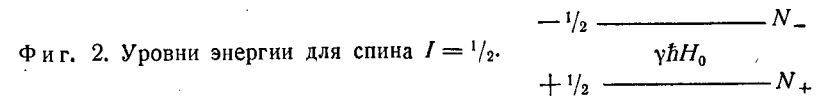
$$\mu = \frac{e}{c} \frac{\pi r^2}{T}. \quad (1.12)$$

Сравнение вычисленных значений μ и J дает $\gamma = \mu/J = e/2mc$. Помимо оценки порядка величины γ эта формула позволяет сделать еще один важный вывод о том, что величина γ для ядер должна быть на три порядка меньше величины γ для электронов. Действительно, для магнитных полей H от $3 \cdot 10^3$ до 10^4 э резонанс в электронных системах наблюдается в области частот $\omega/2\pi \approx 10^4$ МГц (диапазон СВЧ), в то время как ядерный резонанс наблюдается на частотах ~ 10 МГц (высоочастотный диапазон). Конечно, всегда можно изменить ω , изменив H_0 , однако в большинстве случаев предпочтительнее пользоваться самыми сильными магнитными полями, какие могут быть получены в лабораторных условиях, так как при этом возрастает величина поглощаемых квантов и сигнал резонанса увеличивается.

Типичные экспериментальные устройства будут описаны ниже.

§ 3. Поглощение энергии и спин-решеточная релаксация

Сделаем теперь следующий шаг и выясним особенности поведения макроскопического образца в условиях магнитного резонанса. Для простоты рассмотрим систему, содержащую ядра со спином $1/2$ (фиг. 2). Поскольку в макроскопическом образце



Фиг. 2. Уровни энергии для спина $I = 1/2$.

много ядер, удобно ввести населенности N_+ и N_- , которые означают числа спинов в состояниях $m = 1/2$ и $m = -1/2$ соответственно.

Под воздействием переменного поля населенности N_+ и N_- изменяются в результате вынужденных переходов; при этом, конечно, общее число спинов N остается постоянным. Пусть $W_{(+)\rightarrow(-)}$ — вероятность перехода в единицу времени спина с уровня $m = 1/2$ на уровень $m = -1/2$, а $W_{(-)\rightarrow(+)}$ — вероятность обратного перехода. Тогда можно написать следующее дифференциальное уравнение для изменения населенности N_+ со временем:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{(-)\rightarrow(+)} - N_+ W_{(+)\rightarrow(-)}. \quad (1.13)$$

Не делая пока никаких предположений относительно вычисления $W_{(+)\rightarrow(-)}$ и $W_{(-)\rightarrow(+)}$, заметим, что известная формула для вероятности перехода в единицу времени $P_{a\rightarrow b}$, следующая из нестационарной теории возмущений, имеет вид

$$P_{a\rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |(b|V|a)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega), \quad (1.14)$$

где $V(t)$ — возмущение, вызывающее переход из состояния a с энергией E_a в состояние b с энергией E_b . Поскольку $|(a|V|b)|^2 = |(b|V|a)|^2$, вероятности переходов $P_{a\rightarrow b}$ и $P_{b\rightarrow a}$ равны. Это обстоятельство приводит в данном случае к условию $W_{(+)\rightarrow(-)} = W_{(-)\rightarrow(+)} = W$. Следовательно,

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+). \quad (1.15)$$

Удобно ввести переменную $n = N_+ - N_-$ (избыток населенности), представляющую собой разность населенностей двух уровней. Тогда две переменные N_+ и N_- можно выразить через n и N , пользуясь уравнениями

$$N = N_+ + N_-, \quad n = N_+ - N_-, \quad (1.16)$$

$$N_+ = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_- = \frac{1}{2}(N - n). \quad (1.17)$$

Подставляя (1.17) в (1.15), получаем уравнение

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn, \quad (1.18)$$

решение которого имеет вид

$$n = n(0) e^{-2Wt}, \quad (1.19)$$

где $n(0)$ — значение n при $t=0$. Из решения видно, что если вначале населенности уровней были различными, то в конце концов в результате вынужденных переходов они сравниваются и разница в населенностях исчезает.

Скорость поглощения энергии высокочастотного поля dE/dt определяется разностью между числом квантов $\hbar\omega$, которые поглощаются при переходе спинов с нижнего уровня энергии на верхний, и числом квантов, которые испускаются при обратном переходе. Таким образом,

$$\frac{dE}{dt} = N_+ W \hbar\omega - N_- W \hbar\omega = \hbar\omega W n. \quad (1.20)$$

Следовательно, для того чтобы имело место поглощение энергии, n не должно равняться нулю, т. е. должен существовать

избыток населенности на верхнем или нижнем уровне. Если верхнее состояние населено больше, чем нижнее, результирующее поглощение отрицательно, т. е. система отдает энергии больше, чем получает. Эта возможность послужила основой для создания квантовых генераторов и усилителей, известных под названием *мазеров*¹⁾.

Таким образом, если приведенные выше уравнения правильно описывают процесс, резонансное поглощение энергии в конце концов должно прекратиться и сигнал резонанса не будет наблюдаться, что противоречит опыту. Еще более серьезное противоречие возникает, если принять $W=0$ (что означает отсутствие внешнего переменного поля). При этом из наших уравнений следует, что $dN_+/dt=0$, т. е. населенности не изменяются со временем. Однако если поместить ненамагниченный образец в постоянное магнитное поле, то он намагнитится. Иными словами, направление ядерных моментов, параллельное полю, является предпочтительным, т. е. N_+ больше N_- ($N_-=0$ соответствует состоянию полной поляризации, которое возможно только при абсолютном нуле температуры). Следовательно, для процесса намагничивания ненамагниченного образца необходимо, чтобы скорость переходов из верхнего состояния в нижнее была больше скорости обратных переходов. При таком процессе спиновая система теряет энергию, иначе говоря, происходит отвод тепла. Для этого необходимо, чтобы существовала некоторая другая система, способная поглощать энергию. Окончательная разность населенностей уровней энергии спиновой системы зависит от способности другой системы поглощать энергию. Говоря на языке термодинамики, передача тепла будет продолжаться до тех пор, пока отношение населенностей N_-/N_+ не будет соответствовать равновесному значению для температуры T резервуара, в который передается энергия. Окончательные равновесные населенности N_+^0 и N_-^0 в этом случае удовлетворяют соотношению

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-\gamma \hbar H_0/kT}. \quad (1.21)$$

Таким образом, необходимо предположить существование механизма, вызывающего переходы между уровнями спиновой системы с населенностями N_+ и N_- и обусловленного взаимодействием с другой системой. Пусть W_{\uparrow} — вероятность перехода в единицу времени из состояния $(+)$ в состояние $(-)$ под влиянием

¹⁾ Maser (microwave amplification by stimulated emission of radiation) — сверхвысокочастотный усилитель на основе вынужденного излучения.

такого взаимодействия, а W_{\downarrow} — вероятность обратного перехода. Тогда в отсутствие высокочастотного поля

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{\downarrow} - N_+ W_{\uparrow}. \quad (1.22)$$

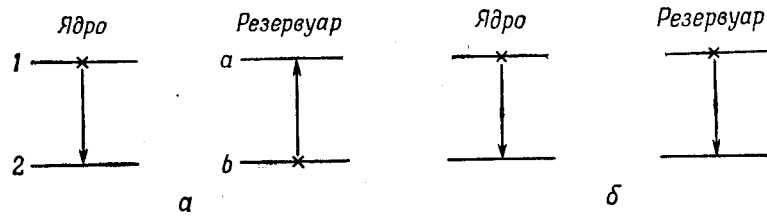
Введем опять переменные N и n . Теперь уже нельзя считать вероятности перехода вверх и вниз одинаковыми, так как это не давало бы преимущества переходам вниз и не приводило бы к намагничиванию образца. В самом деле, в стационарном состоянии dN_+/dt равно нулю, и из уравнения (1.22) мы получаем

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{W_{\uparrow}}{W_{\downarrow}}, \quad (1.23)$$

откуда с помощью уравнения (1.21) находим

$$\frac{W_{\downarrow}}{W_{\uparrow}} = e^{\gamma \hbar H_0 / kT}. \quad (1.24)$$

Естественно задать вопрос, почему здесь не применимы аргументы, приводящие к равенству $W_{(+)\rightarrow(-)} = W_{(-)\rightarrow(+)}$. Решение этого парадокса состоит в том, что для термического перехода



Фиг. 3. Переходы: а — разрешенный, б — запрещенный.

помимо взаимодействия с другой системой требуется существование определенного энергетического состояния этой системы, при котором возможен переход. Это можно проиллюстрировать, предположив, что резервуар имеет только два уровня энергии, расстояние между которыми точно такое же, как у ядерной системы. Если ядро и резервуар вначале находятся в противоположных состояниях (фиг. 3, а), то одновременный переход, указанный стрелками на фиг. 3, удовлетворяет закону сохранения энергии. Следовательно, ядро может отдавать энергию решетке. С другой стороны, если обе системы находятся в верхнем состоянии (фиг. 3, б), то одновременный переход невозможен, так как при этом не сохраняется энергия. В результате скорость ядерного перехода зависит не только от матричных элементов,

но также и от вероятности того, что резервуар находится в состоянии, при котором возможен переход.

Таким образом, если мы обозначим населенности ядерных состояний 1 и 2 через N_1 и N_2 , а населенности состояний а и б через N_a и N_b , то число указанных на фиг. 3, а переходов за 1 сек будет равно

$$N_1 N_b W_{1b \rightarrow 2a}, \quad (1.25)$$

где $W_{1b \rightarrow 2a}$ — вероятность такого перехода за единицу времени при условии, что ядро и решетка действительно находятся в состояниях 1 и б соответственно. Стационарное состояние удовлетворяет условию, которое мы найдем, приравняв скорость такого перехода скорости обратного перехода:

$$N_1 N_b W_{1b \rightarrow 2a} = N_2 N_a W_{2a \rightarrow 1b}. \quad (1.26)$$

Поскольку из квантовой теории следует равенство $W_{1b \rightarrow 2a} = W_{2a \rightarrow 1b}$, мы видим, что при тепловом равновесии

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N_a}{N_b}. \quad (1.27)$$

Поэтому ядерные уровни будут характеризоваться таким же отношением населенностей, как и решеточные, т. е. населенности ядерных уровней будут находиться в тепловом равновесии с решеткой. Кроме того, для этой простой модели мы можем сравнить W_{\uparrow} и W_{\downarrow}

$$W_{\uparrow} = N_a W_{2a \rightarrow 1b}, \quad W_{\downarrow} = N_b W_{1b \rightarrow 2a} = N_b W_{2a \rightarrow 1b} \quad (1.28)$$

и убедиться в том, что они не равны друг другу.

Оставим теперь нашу специальную модель и вернемся к уравнению (1.22). После подстановки (1.17) для N_+ и N_- получим уравнение

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}), \quad (1.29)$$

которое можно записать также в виде

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}, \quad (1.30)$$

где

$$n_0 = N \left(\frac{W_{\downarrow} - W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}} \right), \quad \frac{1}{T_1} = (W_{\uparrow} + W_{\downarrow}). \quad (1.31)$$

Из решения уравнения (1.30)

$$n = n_0 + A e^{-t/T_1}, \quad (1.32)$$

(где A — постоянная интегрирования) видно, что n_0 — равновесная разность населенностей, скорость установления которой

характеризуется промежутком времени T_1 , так называемым «временем спин-решеточной релаксации». Например, процесс намагничивания первоначально не намагниченного образца происходит по экспоненциальному закону возрастания n до равновесного значения n_0 :

$$n = n_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (1.33)$$

Таким образом, T_1 представляет собой время, необходимое для намагничивания образца.

Объединив два уравнения для dn/dt , найдем полную скорость перехода, обусловленную тепловыми процессами и внешним переменным полем:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn + \frac{n_0 - n}{T_1}. \quad (1.34)$$

Из уравнения (1.34) следует, что в стационарном состоянии

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1}. \quad (1.35)$$

Следовательно, до тех пор пока $2WT_1 \ll 1$, $n = n_0$ и поглощение энергии внешнего переменного поля практически не нарушает равновесных населенностей. Скорость поглощения энергии dE/dt определяется следующим выражением:

$$\frac{dE}{dt} = n\hbar\omega W = n_0\hbar\omega \frac{W}{1 + 2WT_1}. \quad (1.36)$$

Ниже мы увидим, что W пропорционально квадрату амплитуды переменного магнитного поля. Тогда из (1.36) следует, что, повышая амплитуду переменного поля, можно увеличивать поглощаемую ядрами мощность до тех пор, пока $2WT_1 \ll 1$. Однако это утверждение становится неверным, как только W становится порядка $1/2T_1$. При дальнейшем увеличении W поглощаемая мощность остается постоянной. Этот эффект называется *насыщением*. Наблюдая эффект насыщения, можно измерять T_1 , если только имеется достаточная информация для вычисления W (часто встречающаяся ситуация).

Мы познакомились с несколькими величинами, необходимыми для описания магнитного резонанса. При этом выяснилось, что T_1 , очевидно, связано с микроскопическими деталями строения как ядерной системы, так и резервуара. Мы рассмотрим в дальнейшем различные механизмы спин-решеточной релаксации и покажем, каким образом можно вычислить T_1 для некоторых из них. В ранних работах по ядерному резонансу высказывались опасения по поводу того, что процесс спин-решеточной релаксации может оказаться очень медленным и поэтому за разумный промежуток времени трудно достигнуть заметной разности насе-

ленностей. Известный голландский физик Гортер, сделавший много предсказаний и открытий в области магнитной релаксации, первый пытался наблюдать магнитный резонанс в макроскопическом образце [1]. Его постигла неудача, по-видимому связанная с тем, что он выбрал вещество, обладающее большим значением T_1 и, следовательно, легко насыщающееся.

Когда Перселл, Паунд и Торри [2] впервые наблюдали резонанс на протонах в парафине, они помещали ядра в магнитное поле H_0 задолго до начала наблюдения резонансного поглощения. При этом они применяли достаточно слабое переменное поле, чтобы избежать насыщения и успеть наблюдать резонанс, хотя T_1 составляло несколько секунд. Их работа, а также работы Блоха, Хансена и Пакарда [3] были выполнены независимо от работы Гортера.

Как мы видели, скорость поглощения энергии связана со скоростью перехода W . Оценка величины резонансного поглощения играет основную роль при решении вопроса о том, может ли наблюдаться резонанс. Ниже мы увидим, как вычисляется W . Кроме того, поскольку резонансная линия всегда в той или иной мере размыта, важно рассмотреть причины, вызывающие ее уширение. Сюда же примыкает вопрос о том, какое значение магнитного поля нужно подставлять в соотношение $\omega = \gamma H_0$, поскольку около каждого ядра всегда находятся близкие соседи. В самом деле, благодаря присутствию электронов и соседних ядер всегда имеются магнитные поля, которые должны добавляться к внешнему полю. Эти поля вызывают очень интересные эффекты, например расщепление сигнала протонного резонанса в этиловом спирте ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) на три линии с соотношением интенсивностей 3 : 2 : 1. Они ответственны также за то, что ядерный резонанс в ферромагнетиках наблюдается даже при отсутствии внешнего постоянного магнитного поля.

Глава 2

ОСНОВЫ ТЕОРИИ

§ 1. Движение невзаимодействующих спинов. Классическое рассмотрение

Изложение основ теории мы начнем с классического описания движения спина во внешнем магнитном поле \mathbf{H} , которое, вообще говоря, может зависеть от времени. В поле \mathbf{H} на магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ действует момент сил $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$. Если в магнитное поле поместить намагниченный стерженек, установленный в подшипниках таким образом, что он может свободно ориентироваться в пространстве, то момент сил будет стремиться установить его параллельно направлению \mathbf{H} . В случае, когда поле \mathbf{H} не зависит от времени и трение в подшипниках отсутствует, стерженек будет колебаться около положения равновесия. При наличии трения в подшипниках колебания стерженька будут затухать до тех пор, пока он не установится параллельно \mathbf{H} ; затухание обусловлено передачей энергии колебаний подшипникам.

Если намагниченный стерженек обладает моментом количества движения, то ситуация изменяется, так как стерженек будет двигаться подобно гироскопу. Как будет показано ниже, при отсутствии трения в подшипниках угол между магнитным моментом и полем \mathbf{H} , если последнее не зависит от времени, будет оставаться неизменным и магнитный момент будет прецессировать вокруг направления \mathbf{H} . Энергия будет по-прежнему сохраняться, но превращения кинетической энергии в потенциальную и обратно уже не будет происходить. Однако и в этом случае при наличии трения в подшипниках магнитный момент будет ориентироваться параллельно постоянному полю \mathbf{H} . Ниже мы увидим, что трение соответствует релаксационному процессу, который характеризуется временем релаксации T_1 .

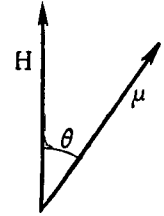
Уравнение движения магнитного стерженька мы получим, приравняв момент сил скорости изменения механического момента \mathbf{J}

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}. \quad (2.1)$$

Учитывая, что $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$, и исключая из этого уравнения \mathbf{J} , получаем

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{H}). \quad (2.2)$$

Как следует из этого уравнения, в каждый момент времени приращение $\boldsymbol{\mu}$ перпендикулярно как $\boldsymbol{\mu}$, так и \mathbf{H} , независимо от того, изменяется ли поле \mathbf{H} со временем или нет. Обратимся к фиг. 4.



Фиг. 4. Относительное положение векторов $\boldsymbol{\mu}$ и \mathbf{H} .

Если начальную точку вектора $\boldsymbol{\mu}$ считать неподвижной, то его конец будет двигаться от плоскости чертежа. Угол θ между $\boldsymbol{\mu}$ и \mathbf{H} не изменяется. Если \mathbf{H} не зависит от времени, то вектор $\boldsymbol{\mu}$ описывает конус.

Решение уравнения (2.2) при различных предположениях о характере зависимости \mathbf{H} от времени может быть получено обычными методами решения дифференциальных уравнений. Однако, как будет видно из дальнейшего, в этом случае удобнее всего применить специальный прием, который заключается во введении вращающейся системы координат.

Рассмотрим векторную функцию времени $\mathbf{F}(t)$, проекции которой на соответствующие оси прямоугольной системы координат обозначим через $F_x(t)$, $F_y(t)$ и $F_z(t)$. Если через \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} обозначить единичные векторы, направленные вдоль этих осей, то величину \mathbf{F} можно записать в виде

$$\mathbf{F} = \mathbf{i}F_x + \mathbf{j}F_y + \mathbf{k}F_z. \quad (2.3)$$

Обычно \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} считают не зависящими от времени. Мы рассмотрим более общий случай, когда длины этих векторов фиксированы, но векторы могут вращаться. Предположим, что они вращаются с мгновенной угловой скоростью $\boldsymbol{\Omega}$. Тогда

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{i}. \quad (2.4)$$

При этом производная от \mathbf{F} по времени равна

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{F}}{dt} &= \mathbf{i} \frac{dF_x}{dt} + F_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + \mathbf{j} \frac{dF_y}{dt} + F_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + \mathbf{k} \frac{dF_z}{dt} + F_z \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \\ &= \mathbf{i} \frac{dF_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dF_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dF_z}{dt} + \boldsymbol{\Omega} \times (\mathbf{i}F_x + \mathbf{j}F_y + \mathbf{k}F_z) = \\ &= \frac{\delta \mathbf{F}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{F}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

Здесь символ $\delta\mathbf{F}/\delta t$ введен для обозначения скорости изменения вектора \mathbf{F} во времени в системе координат, определяемой векторами \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} . Например, когда $\delta\mathbf{F}/\delta t=0$, проекции вектора \mathbf{F} на направления \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} не меняются во времени.

С учетом (2.5) уравнение движения для вектора $\boldsymbol{\mu}$ можно записать в системе координат, вращающейся относительно лабораторной системы координат с произвольной угловой скоростью $\boldsymbol{\Omega}$, в следующем виде:

$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma\mathbf{H}, \quad (2.6)$$

или

$$\frac{\delta\boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma\mathbf{H} + \boldsymbol{\Omega}). \quad (2.7)$$

Из уравнения (2.7) видно, что движение вектора $\boldsymbol{\mu}$ во вращающейся системе координат будет таким же, как в лабораторной системе, при замене магнитного поля \mathbf{H} эффективным полем \mathbf{H}_e :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma}. \quad (2.8)$$

Теперь легко решить уравнение движения для $\boldsymbol{\mu}$ в постоянном поле $\mathbf{H} = kH_0$, если выбрать $\boldsymbol{\Omega}$ таким образом, чтобы поле \mathbf{H}_e было равно нулю. Для этого нужно положить $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0 \mathbf{k}$. Поскольку в этой системе отсчета $\delta\boldsymbol{\mu}/\delta t=0$, вектор $\boldsymbol{\mu}$ фиксирован по отношению к осям \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} . Следовательно, вектор $\boldsymbol{\mu}$ будет неподвижен относительно системы осей, которые сами вращаются с угловой скоростью $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0 \mathbf{k}$ в лабораторной системе координат. Другими словами, вектор $\boldsymbol{\mu}$ вращается с угловой скоростью $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma H_0 \mathbf{k}$ относительно лабораторной системы координат. Угловая частота γH_0 называется *ларморовской частотой*.

Подчеркнем, что классическая частота прецессии $\boldsymbol{\Omega}$ равна по величине угловой частоте, необходимой, согласно элементарной квантовой теории, для наблюдения магнитного резонансного поглощения. Перейдем теперь к более подробному рассмотрению квантовомеханического описания.

§ 2. Квантовомеханическое описание спина в постоянном поле

Как было показано выше, квантовомеханическое описание спина в постоянном поле приводит к выражению для энергии, зависящему от квантового числа m , которое представляет собой собственное значение проекции спина I_z , параллельной постоянному полю H_0 . Выражение для энергии имеет вид

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m. \quad (2.9)$$

Соответствующие собственные функции не зависящего от времени уравнения Шредингера обозначим $u_{I,m}$. Тогда зависящее от времени решение, соответствующее данному значению m , можно записать в виде

$$\Psi_{I,m}(t) = u_{I,m} e^{-(i/\hbar) E_m t}. \quad (2.10)$$

Следовательно, наиболее общее решение имеет вид

$$\Psi(t) = \sum_{m=-I}^{+I} c_m u_{I,m} e^{-(i/\hbar) E_m t}, \quad (2.11)$$

где c_m — комплексные постоянные. С помощью $\Psi(t)$ можно рассчитать средние значения любых наблюдаемых величин. В качестве примера вычислим среднее значение проекции магнитного момента на ось x ¹⁾:

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \int \Psi^*(t) \mu_x \Psi(t) dt. \quad (2.12)$$

Необходимо подчеркнуть, что среднее значение величины μ_x , обозначаемое $\langle \mu_x \rangle$, зависит явно от времени, поскольку в него входят зависящие от времени функции. Учитывая, что $\mu_x = \gamma \hbar I_x$, а $\Psi(t)$ определено выражением (2.11), находим

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \sum_{m,m'} \gamma \hbar c_m^* c_m \langle m' | I_x | m \rangle e^{(i/\hbar) (E_{m'} - E_m) t}, \quad (2.13)$$

где

$$\langle m' | I_x | m \rangle \equiv \int u_{I,m'}^* I_x u_{I,m} dt \quad (2.14)$$

представляет собой не зависящий от времени матричный элемент. Выражение, подобное (2.13), может быть получено для произвольного оператора. Отметим, что средние значения величин, вообще говоря, зависят от времени; в них входят гармонически осциллирующие члены, возможные частоты которых

$$\frac{E_{m'} - E_m}{\hbar} \quad (2.15)$$

соответствуют частотам поглощения или излучения при переходах между состояниями m и m' . Здесь мы встречаемся с основным предположением, сделанным Гейзенбергом и Борном при формулировке квантовой теории в матричной форме, согласно

¹⁾ Здесь переменные интегрирования обозначены через dt подобно тому, как это делается для пространственных координат x , y , z или угловых координат θ , ϕ . Для спина это представление должно рассматриваться как символическая запись скалярного произведения двух функций $\Psi(t)$ и $\mu_x \Psi(t)$.

которому наблюдаемые величины должны определяться выражениями типа (2.13).

Поскольку матричные элементы $(m'|I_x|m)$ равны нулю для всех m' , кроме $m'=m\pm 1$, в выражении (2.13) остаются лишь члены с угловыми частотами, равными γH_0 или $-\gamma H_0$. Сумма их также включает только частоты γH_0 . Таким образом, среднее значение $\langle \mu_x(t) \rangle$ осциллирует во времени с классической частотой прецессии.

Здесь удобно ввести хорошо известные «повышающие» и «понижающие» операторы I^+ и I^- , определяемые равенствами

$$I^+ = I_x + iI_y, \quad I^- = I_x - iI_y. \quad (2.16)$$

Операторы I_x и I_y можно выразить через I^+ и I^- , пользуясь равенствами (2.16):

$$I_x = \frac{1}{2}[I^+ + I^-], \quad I_y = \frac{1}{2i}[I^+ - I^-]. \quad (2.17)$$

Эти операторы называются «повышающими» и «понижающими» в зависимости от результата их действия на функцию $u_{I, m}$:

$$\begin{aligned} I^+ u_{I, m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} u_{I, m+1}, \\ I^- u_{I, m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} u_{I, m-1}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Оператор I^+ переводит $u_{I, m}$ в функцию, у которой индекс увеличивается на единицу. Очевидно, величина $(m'|I^+|m)$ обращается в нуль, если не выполняется соотношение $m'=m+1$, а величина $(m'|I^-|m)$ обращается в нуль, если нарушается соотношение $m'=m-1$. Эти правила отбора Ван-Флек назвал «более жесткими» правилами отбора, чем правила отбора для операторов I_x и I_y , которые могут переводить состояние $u_{I, m}$ как в состояние $u_{I, m+1}$, так и в состояние $u_{I, m-1}$.

Чтобы лучше понять физический смысл общего выражения (2.13) для $\langle \mu_x(t) \rangle$, рассмотрим форму, которую оно принимает для спина $1/2$. Учитывая, что диагональные матричные элементы I_x равны нулю, получаем

$$\begin{aligned} \langle \mu_x(t) \rangle &= \gamma \hbar \left[c_{1/2}^* c_{-1/2} \left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) e^{-i\gamma H_0 t} + \right. \\ &\quad \left. + c_{-1/2}^* c_{1/2} \left(-\frac{1}{2} |I_x| + \frac{1}{2} \right) e^{i\gamma H_0 t} \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Для удобства введем в рассмотрение величину $\omega_0 = \gamma H_0$. Мы видели выше, что ω_0 — угловая частота, при которой в системе возникает резонанс, совпадающая с классической частотой пре-

цессии. Принимая во внимание, что матричный элемент $(1/2 |I_x| - 1/2)$ является величиной, комплексно сопряженной матричному элементу $(-1/2 |I_x| + 1/2)$, и вводя символ Re для обозначения действительной части, получаем

$$\langle \mu_x(t) \rangle = 2\gamma \hbar \text{Re} \left[c_{1/2}^* c_{-1/2} \left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) e^{-i\omega_0 t} \right]. \quad (2.20)$$

Вычисляя матричный элемент с помощью равенств (2.17) и (2.18), получаем

$$\left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2}.$$

Величины c удобно выразить через две действительные положительные величины a и b и через две другие действительные величины α и β , которые могут принимать как положительные, так и отрицательные значения:

$$c_{1/2} = a e^{i\alpha}, \quad c_{-1/2} = b e^{i\beta}. \quad (2.21)$$

Условие нормировки волновой функции дает $a^2 + b^2 = 1$. Отсюда находим

$$\langle \mu_x(t) \rangle = -\gamma \hbar a b \cos(\alpha - \beta + \omega_0 t). \quad (2.22a)$$

Подобным же образом получаем

$$\begin{aligned} \langle \mu_y(t) \rangle &= -\gamma \hbar a b \sin(\alpha - \beta + \omega_0 t), \\ \langle \mu_z(t) \rangle &= \gamma \hbar \left(\frac{a^2 - b^2}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.22b)$$

Заметим, что величины $\langle \mu_x \rangle$ и $\langle \mu_y \rangle$ осциллируют во времени с ларморовской частотой γH_0 , а величина $\langle \mu_z \rangle$ не зависит от времени. Более того, максимальные значения $\langle \mu_x \rangle$ и $\langle \mu_y \rangle$ одинаковы. Если определить

$$\langle \mu \rangle \equiv i \langle \mu_x \rangle + j \langle \mu_y \rangle + k \langle \mu_z \rangle \quad (2.23)$$

и использовать соотношение $\langle \mu_x \rangle^2 + \langle \mu_y \rangle^2 = \text{const}$, которое следует из (2.22), то нетрудно видеть, что $\langle \mu \rangle$ ведет себя как вектор, направленный под определенным углом к оси z и прецессирующий вокруг этой оси.

В полярных координатах θ, φ (фиг. 5) проекции любого вектора A можно записать в виде

$$\begin{aligned} A_x &= A \sin \theta \cos \varphi, \\ A_y &= A \sin \theta \sin \varphi, \\ A_z &= A \cos \theta. \end{aligned} \quad (2.24)$$

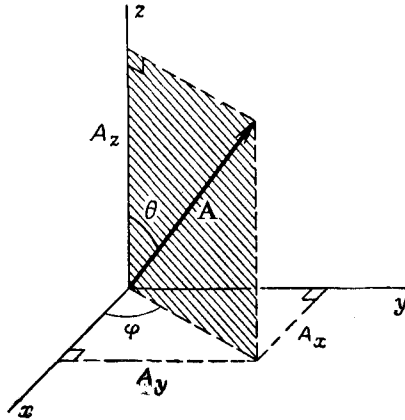
С помощью алгебраических преобразований можно показать далее, что

$$\begin{aligned}\langle \mu_x \rangle &= \frac{\gamma \hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi, \\ \langle \mu_y \rangle &= \frac{\gamma \hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi, \\ \langle \mu_z \rangle &= \frac{\gamma \hbar}{2} \cos \theta,\end{aligned}\quad (2.25)$$

если

$$\varphi = \beta - \alpha - \omega_0 t, \quad a^2 = \frac{1 + \cos \theta}{2}. \quad (2.26)$$

Соотношения (2.26) можно рассматривать, конечно, как формальную замену переменных, однако выражения (2.25) допускают простое физическое истолкование, которое заключается



Фиг. 5. Связь проекций A_x , A_y , A_z вектора A с углами θ , φ и модулем A .

в том, что среднее значение оператора μ можно рассматривать как вектор длиной $\gamma \hbar/2$, ориентация которого задается углами θ , φ . Если задана ориентация $\langle \mu \rangle$ в некоторый момент времени, то она может быть найдена для всех последующих моментов времени, исходя из допущения, что $\langle \mu \rangle$ прецессирует с угловой скоростью ω_0 в направлении уменьшения угла φ . Следует особо подчеркнуть, что ориентация может быть задана произвольно (путем выбора a или b и $\beta - \alpha$), так как иногда приходится сталкиваться с ошибочным мнением, что спины могут быть направлены только параллельно или антипараллельно направлению поля квантования. Одно из достоинств квантовой теории заключается в том, что она может описывать как дискретные, так и непрерывные свойства. С помощью двух кван-

товых состояний с $m = \pm 1/2$ можно описать все средние значения намагниченности, заключенные между параллельной и антипараллельной ориентациями. Так, волновая функция с $a = b$ дает среднее значение вектора намагниченности, соответствующее его положению в плоскости (x, y) , что отвечает равной нулю z -компоненте. Направление вектора в этой плоскости определяется комплексной фазой $\alpha - \beta$, а также временем наблюдения ориентации.

Рассмотрим вкратце, как должна выглядеть волновая функция образца, содержащего большое количество невзаимодействующих спинов, находящихся в состоянии теплового равновесия. Каждому спину в этом случае будет отвечать волновая функция, вообще говоря не совпадающая с волновой функцией какого-либо одного состояния (с $m = +1/2$ или с $m = -1/2$); она будет представляться некоторой линейной комбинацией волновых функций возможных состояний. Каждый спин характеризуется определенным набором величин a , b , α , β . Эти величины различны для разных спинов.

В качестве примера рассмотрим распределение величин $\alpha - \beta$, определяющих ориентацию проекций спинов на плоскость (x, y) в начальный момент времени $t = 0$. Если спины находятся в состоянии теплового равновесия, то среднее значение вектора полной намагниченности должно быть направлено параллельно магнитному полю. Отсюда следует, что нельзя отдавать предпочтение какому-либо одному значению $\alpha - \beta$ по сравнению с другими значениями этой величины, т. е. спины характеризуются случайным распределением $\alpha - \beta$. С другой стороны, поскольку спины в какой-то степени поляризованы, значения a , большие чем значения b , должны встречаться чаще, чем значения b , большие чем a . Иными словами, среднее значение величины a должно быть больше среднего значения величины b . Из выражения (2.13) видно, что наблюдаемые величины могут быть определены либо просто заданием значений c_m , либо заданием комплексных произведений $c_m^* c_m$, которые ради удобства мы будем обозначать символом $P_{mm'}$:

$$P_{mm'} = c_m^* c_m.$$

В рассматриваемом случае

$$\begin{aligned}P_{1/2\ 1/2} &= a^2, \\ P_{-1/2\ -1/2} &= b^2, \\ P_{1/2\ -1/2} &= ab e^{i(\alpha - \beta)}, \\ P_{-1/2\ 1/2} &= ab e^{i(\beta - \alpha)}.\end{aligned}$$

Величины $P_{mm'}$ можно рассматривать как матричные элементы комплексной матрицы P . Отметим, что диагональные матричные элементы ($m=m'$) определяют вероятности нахождения спинов в различных состояниях m , в то время как недиагональные элементы связаны с компонентами магнитного момента, перпендикулярными постоянному полю. В следующем параграфе мы будем пользоваться матрицей P , усредненной по статистическому ансамблю. Утверждение, что в состоянии теплового равновесия вектор намагниченности параллелен полю, равносильно утверждению, что усредненные по ансамблю величины $P_{mm'}$ для $m' \neq m$ равны нулю, в то время как для $m=m'$ вероятности нахождения спинов в различных состояниях m определяются распределением Больцмана¹⁾.

§ 3. Уравнения движения для средних значений

Тесная взаимосвязь между классическим и квантовым рассмотрением становится особенно ясной при исследовании дифференциального уравнения, описывающего изменение во времени средних значений $\langle \mu_x \rangle$, $\langle \mu_y \rangle$ и $\langle \mu_z \rangle$. Это уравнение получается с помощью хорошо известной формулы, вывод которой мы приведем в несколько сокращенной форме.

Пусть $\Psi(t)$ и $\Phi(t)$ — две волновые функции, являющиеся решениями одного и того же уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi, \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \mathcal{H} \Phi. \quad (2.27)$$

Рассмотрим оператор F , который не зависит явно от времени. Тогда

$$\frac{d}{dt} \int \Phi^* F \Psi d\tau = \frac{i}{\hbar} \int \Phi^* (\mathcal{H} F - F \mathcal{H}) \Psi d\tau. \quad (2.28)$$

Это уравнение легко вывести, используя соотношение

$$\frac{d}{dt} \int \Phi^* F \Psi d\tau = \int \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} F \Psi d\tau + \int \Phi^* F \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau, \quad (2.29)$$

в котором производные по времени выражаются с помощью уравнения (2.27)²⁾.

¹⁾ Само собой разумеется, что в квантовой теории даже для нескольких спинов с одинаковыми волновыми функциями любой эксперимент по определению количества спинов в состоянии m будет создавать статистическое распределение, которое, однако, не связано с температурой.

²⁾ При выводе уравнения (2.28) необходимо учитывать эрмитовость оператора \mathcal{H} (см. § 5 этой главы).

Уравнение (2.28) удобно записать в операторной форме. Правая часть этого уравнения может быть записана в виде $(i/\hbar) \times (\mathcal{H} F - F \mathcal{H})$. Для левой части введем некоторые новые обозначения. Определим оператор dF/dt с помощью равенства

$$\int \Phi^* \frac{dF}{dt} \Psi d\tau = \frac{d}{dt} \int \Phi^* F \Psi d\tau. \quad (2.30)$$

Таким образом, символ dF/dt не означает взятие производной от F по времени. Такая производная равна нулю, поскольку F не зависит явно от времени; dF/dt представляет собой просто оператор, смысл которого определяется равенством (2.30). Из (2.30) следует

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, F], \quad (2.31)$$

где $[\mathcal{H}, F]$ — обычный коммутатор $\mathcal{H} F - F \mathcal{H}$. Этим формализмом можно воспользоваться для вычисления производных по времени от средних значений μ_x , μ_y , μ_z . Введем фиксированную в пространстве систему осей x , y , z с осью z , направленной параллельно направлению магнитного поля в данный момент времени. (Таким путем мы включаем в рассмотрение как постоянное, так и переменное поля.) Тогда

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_z. \quad (2.32)$$

Воспользуемся коммутационными соотношениями для компонент момента количества движения. Все они могут быть получены циклической перестановкой из соотношения

$$[I_x, I_y] = i I_z. \quad (2.33)$$

Тогда

$$\frac{dI_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, I_x] = -\gamma \hbar i [I_z, I_x] = \gamma \hbar I_y. \quad (2.34)$$

Точно так же находим

$$\frac{dI_y}{dt} = -\gamma \hbar I_x, \quad \frac{dI_z}{dt} = 0. \quad (2.35)$$

Эти уравнения являются компонентами векторного операторного уравнения

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \mathbf{I} \times \gamma \mathbf{H}, \quad (2.36)$$

где

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \mathbf{i} \frac{dI_x}{dt} + \mathbf{j} \frac{dI_y}{dt} + \mathbf{k} \frac{dI_z}{dt}. \quad (2.37)$$

Далее, поскольку $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, производя усреднение, получаем уравнение для среднего значения магнитного момента

$$\frac{d\langle \boldsymbol{\mu} \rangle}{dt} = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \gamma \mathbf{H}, \quad (2.38)$$

которое представляет собой классическое уравнение движения магнитного момента. Уравнение (2.38) показывает, что среднее значение магнитного момента подчиняется классическому уравнению движения. Оно выведено для среднего значения магнитного момента отдельного спина. Если имеется группа спинов с моментами μ_k для k -го спина, то полный магнитный момент

$$\mu = \sum_k \mu_k. \quad (2.39)$$

Если спины не взаимодействуют друг с другом, легко показать, что уравнение (2.38) справедливо и для среднего значения полного магнитного момента. Поскольку на опыте всегда приходится иметь дело с большим количеством спинов одновременно, измерение намагниченности дает среднее значение различных компонент полной намагниченности. Иначе говоря, экспериментально наблюдаемая величина намагниченности образца представляет собой просто среднее значение полного магнитного момента. Поэтому классическое уравнение правильно описывает динамику намагниченности, если спины могут считаться не взаимодействующими друг с другом.

Важно помнить, что уравнение (2.38) справедливо не только для постоянных полей, но и для полей, зависящих от времени. Поэтому оно позволяет пользоваться классической схемой для изучения эффектов, связанных с переменными магнитными полями. Эти эффекты рассматриваются в следующем параграфе.

§ 4. Эффекты, связанные с переменными магнитными полями

Движение магнитного момента в переменном магнитном поле $H_x(t) = H_{x0} \cos \omega t$ удобнее анализировать, если разложить поле на две составляющие с одинаковыми амплитудами H_1 , одна из которых вращается по часовой стрелке, а другая в противоположном направлении (фиг. 6).

Обозначим эти вращающиеся составляющие через H_R и H_L :

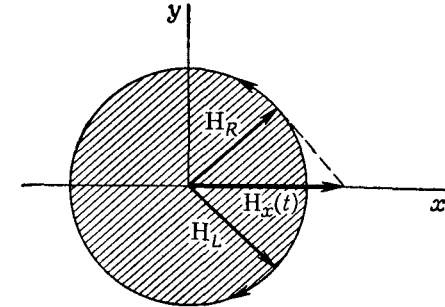
$$\begin{aligned} H_R &= H_1 [i \cos \omega t + j \sin \omega t], \\ H_L &= H_1 [i \cos \omega t - j \sin \omega t]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Отметим, что H_L и H_R отличаются только знаком величины ω . Одна из них вращается в том же направлении, что и прецессирующий момент, а другая в противоположном направлении. Можно показать, что вблизи резонанса составляющей, вращающейся в противоположном направлении, можно пренебречь. Ниже мы всюду будем пользоваться этим допущением. Однако

это допущение делается ненужным, если создавать сразу вращающееся магнитное поле. В этом последнем случае задача может быть решена точно. Такое поле можно получить, например, с помощью двух одинаковых катушек, расположенных под прямым углом друг к другу, переменные токи в которых сдвинуты по фазе на 90° .

Не уменьшая общности рассмотрения, можно решить задачу только для поля H_R , так как, меняя знак перед ω в решении для

Фиг. 6. Разложение линейно поляризованного поля на две вращающиеся составляющие.



поля H_R , можно перейти к решению для поля H_L . Чтобы сохранить символ ω для обозначения положительной величины, введем символ ω_z , обозначающий проекцию вектора ω на направление оси z . Составляющая ω_z может принимать положительные и отрицательные значения. Следовательно, можно написать общее выражение

$$H_1 = H_1 [i \cos \omega_z t + j \sin \omega_z t], \quad (2.41)$$

которое допускает любое направление вращения в зависимости от знака ω_z .

Уравнение движения спина, включающее действие как переменного поля $H_1(t)$, так и постоянного поля $H_0 = kH_0$, имеет вид

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \times \gamma [H_0 + H_1(t)]. \quad (2.42)$$

Зависимость величины H_1 от времени может быть исключена, если воспользоваться системой координат, вращающейся вокруг оси z с угловой скоростью ω_z . В такой системе координат поле H_1 не зависит от времени. Поскольку ось вращения совпадает с направлением H_0 , поле H_0 также не будет зависеть от времени. Направим ось x вдоль H_1 во вращающейся системе координат. Тогда вместо уравнения (2.42) получим

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \times [k(\omega_z + \gamma H_0) + i\gamma H_1]. \quad (2.43a)$$

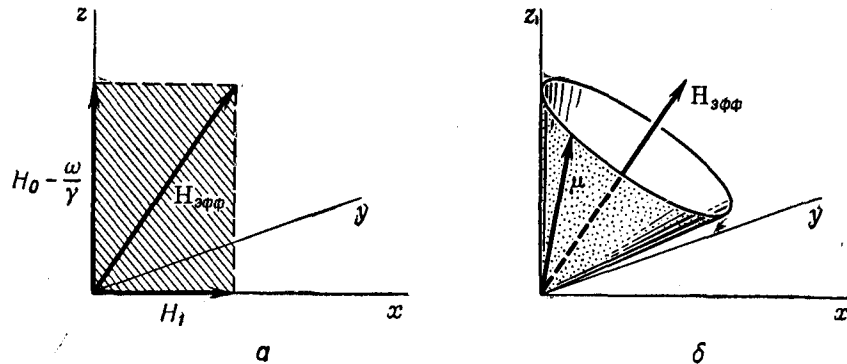
Преобразование уравнения (2.42) в уравнение (2.43а) выявляет два эффекта. Первый связан с изменением единичных векторов во времени и приводит к появлению члена, пропорционального ω_z . Второй связан со способом выражения векторов \mathbf{H}_0 и \mathbf{H}_1 через их компоненты во вращающейся системе координат и отражает превращение поля \mathbf{H}_1 из переменного в постоянное. Для того чтобы подчеркнуть, что вблизи резонанса $\omega_z + \gamma H_0 \approx 0$, перепишем уравнение (2.43а), принимая во внимание соотношение $\omega_z = -\omega$, где ω теперь положительно (здесь предполагается, что величина γ положительна). Тогда

$$\frac{\delta \mu}{\delta t} = \mu \times \gamma \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i} \right] = \mu \times \mathbf{H}_{\text{эфф}}, \quad (2.43б)$$

где

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{k} \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) + H_1 \mathbf{i}.$$

Физический смысл уравнения (2.43б) состоит в том, что во вращающейся системе координат магнитный момент движется так, как если бы на него действовало постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$.



Фиг. 7. Эффективное поле (а) и движение момента μ во вращающейся системе координат (б).

Таким образом, он прецессирует вокруг направления $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ с угловой частотой $\gamma H_{\text{эфф}}$, описывая конус с фиксированным углом при вершине. Это показано на фиг. 7 для магнитного момента, который в начальный момент $t=0$ был направлен вдоль оси z .

Заметим, что это движение момента периодически. Если момент вначале был направлен вдоль оси z , то он будет периодически возвращаться к этому направлению. Увеличению угла между магнитным моментом и осью z соответствует изменение

потенциальной энергии в лабораторной системе координат¹⁾. Однако вся энергия, которая затрачивается на отклонение вектора μ от \mathbf{H}_0 , возвращается обратно в течение цикла вращения μ . Поэтому поглощения энергии переменного магнитного поля наблюдаться не будет; система спинов будет лишь отдавать и получать обратно ту же энергию.

Отметим, что в случае, когда H_0 «выше резонанса» ($H_0 > \omega/\gamma$), эффективное поле имеет положительную z -составляющую, когда же H_0 «ниже резонанса» ($H_0 < \omega/\gamma$), z -составляющая эффективного поля отрицательна.

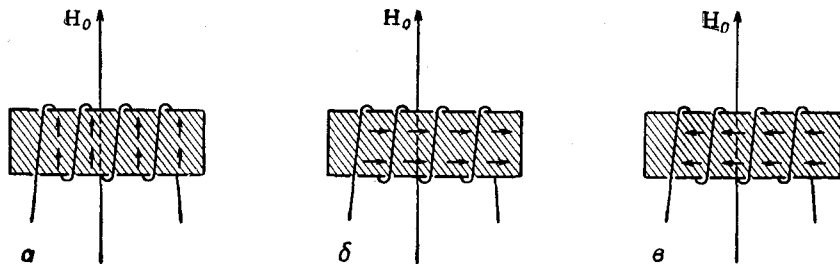
Если условие резонанса выполняется точно ($\omega = \gamma H_0$), то эффективное поле равно просто iH_1 . В этом случае магнитный момент, ориентированный в начальный момент времени параллельно постоянному полю, будет прецессировать в плоскости (y, z) . Иначе говоря, он будет прецессировать, оставаясь ориентированным перпендикулярно полю \mathbf{H}_1 . Он будет также периодически принимать направление, *антипараллельное* \mathbf{H}_0 . Если поле \mathbf{H}_1 включить на короткий промежуток времени (т. е. воздействовать цугом волн длительности t_w), то момент будет поворачиваться на угол $\theta = \gamma H_1 t_w$. Если же интервал времени t_w выбрать таким, чтобы выполнялось равенство $\theta = \pi$, то импульс будет просто переворачивать момент. Такой импульс принято называть «180-градусным». При $\theta = \pi/2$ (90-градусный импульс) магнитный момент будет ориентироваться параллельно оси y . После выключения поля \mathbf{H}_1 момент перестает двигаться во вращающейся системе координат; следовательно, в лабораторной системе он будет прецессировать, сохраняя ориентацию, перпендикулярную постоянному полю.

Эти замечания подсказывают очень простой метод наблюдения магнитного резонанса, который иллюстрирует фиг. 8.

Поместим образец из исследуемого вещества в катушку, ось которой ориентирована перпендикулярно \mathbf{H}_0 . При тепловом равновесии будет существовать избыток моментов, ориентированных параллельно \mathbf{H}_0 . При приложении к катушке переменного напряжения возникает переменное магнитное поле, перпендикулярное \mathbf{H}_0 . При соответствующим образом подобранных H_1 и t_w можно получить 90-градусный импульс. После такого импульса избыточная намагниченность будет прецессировать с угловой частотой γH_0 . В результате в катушке возникнет магнитный поток, меняющийся вследствие прецессии спинов. Индуцируемая при этом электродвижущая сила может наблюдаться.

¹⁾ В лабораторной системе координат магнитная энергия, обусловленная H_0 , намного больше магнитной энергии, связанной с H_1 , поэтому последней обычно можно пренебречь.

Из этого объяснения следует, что индуцированная электродвижущая сила должна существовать неограниченно долго, однако практически взаимодействие спинов со средой приводит к затуханию прецессии. Это затухание в жидкостях происходит в течение многих миллисекунд, а в твердых телах — обычно за время порядка 100 мксек. Однако даже такой короткий промежуток времени во много раз больше периода прецессии. Описанный способ наблюдения «затухания свободной индукции» (в отсутствие поля H_1) часто применяется для наблюдения резонанса. Его большим достоинством является то, что он позволяет



Фиг. 8. Катушка с образцом в поле H_0 .

В состоянии теплового равновесия (а) магнитные моменты ориентированы преимущественно вдоль направления H_0 . После 90-градусного импульса (б и в) магнитные моменты ориентированы преимущественно перпендикулярно полю H_0 .

изучать резонансный сигнал в отсутствие напряжения, создающего поле H_1 . Поскольку генератор всегда генерирует шумы, такой способ может оказаться в ряде случаев наиболее удобным.

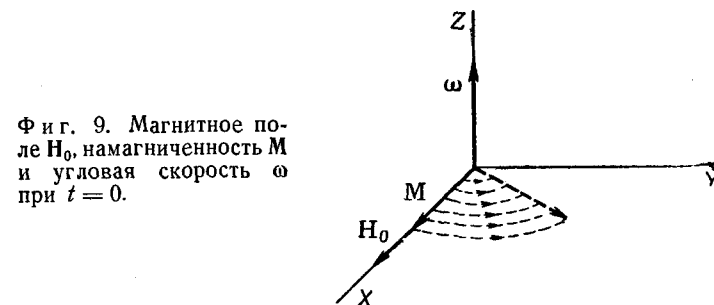
Метод вращающейся системы координат позволяет легко доказать интересную теорему, лежащую в основе другого способа наблюдения резонансных сигналов. Предположим, что имеется магнитное поле H_0 постоянной величины, направление которого можно изменять (прочие магнитные поля отсутствуют). Пусть намагниченность M параллельна H_0 при $t=0$. Изменение направления H_0 можно характеризовать угловой скоростью ω . Тогда теорему можно сформулировать следующим образом. Если

$$\gamma H_0 \gg \omega,$$

то при вращении поля H_0 намагниченность M будет поворачиваться вместе с полем H_0 , оставаясь все время параллельной ему.

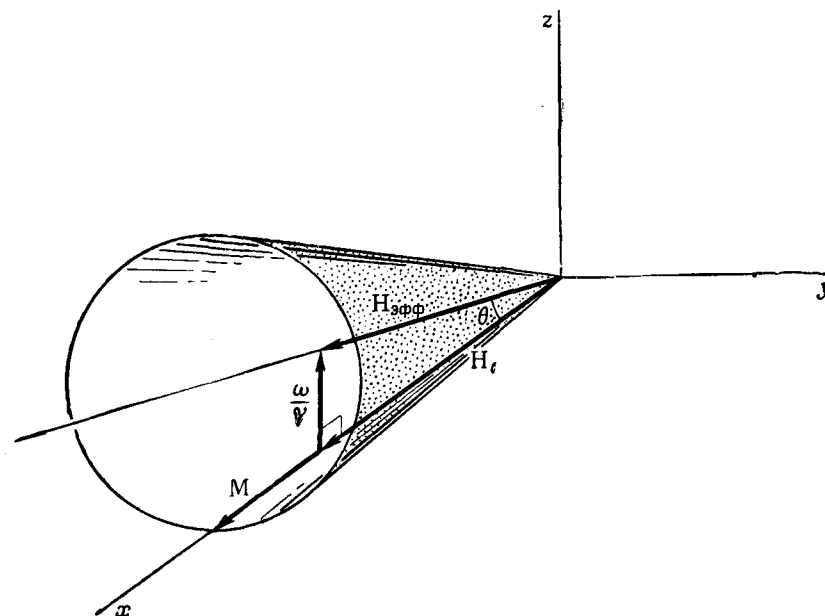
Чтобы доказать эту теорему, предположим, что вектор ω направлен вдоль оси z перпендикулярно H_0 (параллельная H_0

компонента вектора ω интересующего нас эффекта не дает). На фиг. 9 показано расположение векторов в момент времени $t=0$



Фиг. 9. Магнитное поле H_0 , намагниченность M и угловая скорость ω при $t=0$.

для случая, когда M и H_0 в лабораторной системе координат направлены параллельно друг другу и оси X . Если перейти к системе координат x, y, z , вращающейся с угловой скоростью



Фиг. 10. Намагниченность M и эффективное поле $H_{\text{эфф}}$ во вращающейся системе координат x, y, z .

Намагниченность прецессирует вокруг направления эффективного поля, образуя конус с углом θ .

$\Omega_R = \omega$, то в этой системе координат вектор H_0 будет неподвижным, но к полю H_0 необходимо добавить эффективное поле

Ω_R/γ . Для случая, когда оси z и Z параллельны друг другу, а ось x совпадает с осью X при $t=0$, эффективное поле и намагниченность при $t=0$ показаны на фиг. 10.

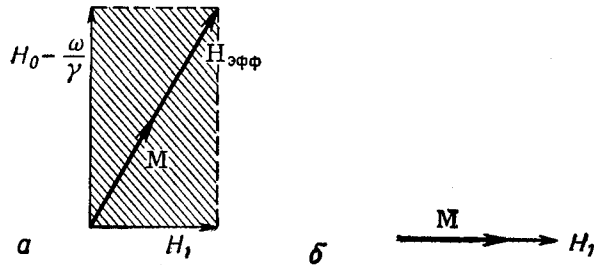
Эффективное поле во вращающейся системе координат неподвижно и определяется выражением

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H}_0 + \frac{\Omega_R}{\gamma} = \mathbf{H}_0 + \frac{\omega}{\gamma}.$$

Намагниченность \mathbf{M} прецессирует вокруг $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ под углом θ , определяемым соотношением

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\omega}{\gamma H_0}. \quad (2.44)$$

Следовательно, вектор \mathbf{M} будет оставаться в пределах угла 2θ , биссектриса которого направлена вдоль \mathbf{H}_0 . Таким образом,



Фиг. 11. Ориентация намагниченности \mathbf{M} во вращающейся системе координат.

Намагниченность \mathbf{M} и эффективное поле $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ параллельны (а). Намагниченность \mathbf{M} параллельна \mathbf{H}_0 при значениях H_0 много выше резонанса; при медленном уменьшении H_0 намагниченность в момент резонанса параллельна \mathbf{H}_1 (б).

если $\omega/\gamma H_0 \ll 1$, то векторы \mathbf{M} и \mathbf{H}_0 будут оставаться параллельными.

Если при достаточно медленном изменении направления поля намагниченность следует за ним, то мы будем говорить в дальнейшем, что изменение поля происходит *адиабатически*.

С помощью аналогичных рассуждений можно рассмотреть и случай магнитного поля \mathbf{H}_1 , вращающегося в плоскости, перпендикулярной постоянному магнитному полю \mathbf{H}_0 , с частотой ω . Когда напряженность поля H_0 значительно выше резонансного значения, намагниченность во вращающейся системе координат направлена практически параллельно эффективному полю $\sqrt{H_1^2 + [\omega/\gamma - H_0]^2}$. В области резонанса изменяются как величина, так и направление эффективного поля, но если приближение к резонансу происходит достаточно медленно, то намагниченность

\mathbf{M} во вращающейся системе координат будет оставаться параллельной $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$, согласно доказанной выше теореме. Таким образом, при резонансе намагниченность будет направлена вдоль \mathbf{H}_1 , образуя прямой угол с \mathbf{H}_0 (фиг. 11).

При дальнейшем прохождении через резонанс намагниченность в конце концов окажется направленной в сторону отрицательных значений z . Этот метод переворачивания \mathbf{M} часто оказывается полезным при проведении экспериментов и называется «адиабатической инверсией».

§ 5. Экспоненциальные операторы

Полезно рассмотреть, какое преобразование в квантовой механике соответствует переходу к вращающейся системе координат в классической механике. Однако для этого необходимо использовать некоторые соотношения, которые мы здесь приведем для удобства читателя.

Пусть имеются две волновые функции Φ и Ψ , которые удовлетворяют соответствующим граничным условиям и обладают необходимыми аналитическими свойствами в некоторой области пространства; пусть имеется также некоторый оператор F , который может быть, например, спиновой компонентой. Этот оператор называется эрмитовым, если

$$\int \Phi^* F \Psi d\tau = \int (F \Phi)^* \Psi d\tau, \quad (2.45)$$

где интегрирование проводится в определенной области пространства. Чтобы доказать эрмитовость оператора, необходимо сформулировать некоторые условия, которым должны удовлетворять Ψ и Φ , а также определить область интегрирования. Например, если оператор F содержит производные, то доказательство его эрмитовости может включать преобразование объемного интегрирования в интегрирование по поверхности и требование, чтобы подинтегральное выражение в интеграле по поверхности исчезало на границах заданной области.

Собственные значения и средние значения эрмитовых операторов представляют собой действительные величины. Поэтому любой оператор, соответствующий физически наблюдаемой величине, должен быть эрмитовым. Так, операторы I_x , I_y и I_z являются эрмитовыми. Учитывая эрмитовость этих операторов, нетрудно показать, пользуясь соотношением (2.45), что операторы $I^+ = I_x + iI_y$ и $I^- = I_x - iI_y$ не эрмитовы.

В теории функций экспоненциальная функция комплексной переменной z определяется следующим образом:

$$e^z = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \dots;$$

этот степенной ряд сходится при всех z . Для оператора F подобным же образом определим функцию

$$e^F = 1 + F + \frac{F^2}{2!} + \frac{F^3}{3!} + \dots$$

Особый интерес представляет функция

$$e^{iF} = 1 + iF + \frac{(iF)^2}{2!} + \frac{(iF)^3}{3!} + \dots \quad (2.46)$$

Применяя разложение в ряд, можно показать, что если оператор F эрмитов, то оператор e^{iF} не является эрмитовым. Действительно,

$$\int (e^{iF}\Phi)^* \Psi d\tau = \int \Phi^* e^{-iF} \Psi d\tau. \quad (2.47)$$

Экспоненциальная функция операторов подчиняется тем же алгебраическим правилам, что и функция обычных переменных, за исключением тех случаев, когда встречаются два некоммутирующих оператора. Так, если A и B — два оператора, то нетрудно проверить с помощью разложения в ряд, что

$$Ae^{iB} = e^{iB}A \quad (2.48a)$$

только в том случае, если операторы A и B коммутируют. Подобным же образом

$$e^{i(A+B)} = e^{iA}e^{iB} \quad (2.48b)$$

только в том случае, если A и B коммутируют.

Если A и B не коммутируют, то может быть справедливо другое полезное соотношение. Обозначим коммутатор операторов A и B через C

$$[A, B] = AB - BA \equiv C.$$

Пусть оператор C коммутирует как с A , так и с B :

$$[A, C] = 0, \quad [B, C] = 0.$$

Тогда

$$e^{(A+B)} = e^A e^B e^{-C/2} = e^{C/2} e^B e^A.$$

Доказательство этой теоремы дано в приложении А.

Применение экспоненциальной функции дает очень простой метод нахождения формального решения уравнения Шредингера, если гамильтониан не зависит явно от времени. Так, если $\Psi(t)$ — решение уравнения

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi(t), \quad (2.49)$$

то $\Psi(t)$ можно выразить через ее значение при $t=0$ $\Psi(0)$ в виде

$$\Psi(t) = e^{-(i/\hbar) \mathcal{H} t} \Psi(0). \quad (2.50)$$

Соотношение (2.50) можно проверить непосредственной постановкой в уравнение (2.49). Например, если рассматривается движение спина в магнитном поле, так что $\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z$, то

$$\Psi(t) = e^{-(i/\hbar)(-\gamma \hbar H_0 I_z)t} \Psi(0) = e^{i\omega_0 t I_z} \Psi(0), \quad (2.51)$$

где $\omega_0 = \gamma H_0$.

Известно, что поле H_0 вызывает вращение магнитного момента с угловой скоростью Ω , определяемой соотношением $\Omega = -\gamma H_0 \mathbf{k}$. Назовем такое вращение «отрицательным», поскольку составляющая угловой скорости по оси z отрицательна. Естественно предположить, что функция $\Psi(t)$ должна соответствовать функции $\Psi(0)$, отнесенной к осям, повернутым в отрицательном направлении на угол $\omega_0 t$. Таким образом, функция $e^{-iI_z \varphi} \Psi(0)$ должна соответствовать функции $\Psi(0)$, отнесенной к осям, повернутым в положительном направлении на угол φ . Если вычислить среднее значение матричного элемента, например I_x , то получим

$$\begin{aligned} \int \Psi^*(t) I_x \Psi(t) d\tau &= \int (e^{i\omega_0 t I_z} \Psi(0))^* I_x e^{i\omega_0 t I_z} \Psi(0) d\tau = \\ &= \int \Psi^*(0) e^{-i\omega_0 t I_z} I_x e^{i\omega_0 t I_z} \Psi(0) d\tau = \int \Psi^*(0) I_{x'}(t) \Psi(0) d\tau, \end{aligned} \quad (2.52a)$$

где

$$I_{x'}(t) \equiv e^{-i\omega_0 t I_z} I_x e^{i\omega_0 t I_z}. \quad (2.52b)$$

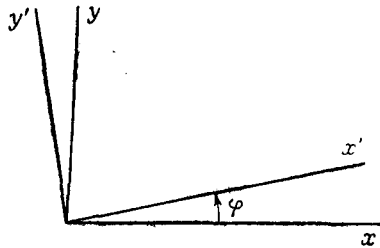
Последнее равенство определяет оператор $I_{x'}$.

Равенство (2.52a) нетрудно интерпретировать следующим образом. Первый интеграл, определяющий величину $\langle I_x(t) \rangle$, описывает прецессию вектора момента количества движения, обусловленную действием не зависящего от времени оператора I_x на зависящую от времени функцию $\Psi(t)$. Последний интеграл в (2.52a) описывает действие зависящего от времени оператора $I_{x'}(t)$ на не зависящую от времени функцию $\Psi(0)$. Поскольку прецессия происходит в отрицательном направлении, первый интеграл содержит оператор, определенный в лабораторной системе координат, и волновую функцию, определенную в системе координат, вращающейся в отрицательном направлении. Поэтому последний интеграл должен содержать оператор в системе координат, вращающейся в *положительном* направлении относительно неподвижной системы координат, в которой определена функция $\Psi(0)$.

Легко показать, что операторы $I_{x'}$ и I_x связаны между собой поворотом координатных осей. Рассмотрим оператор

$$e^{-iI_z\varphi} I_x e^{iI_z\varphi} = f(\varphi). \quad (2.53)$$

Чтобы выяснить его смысл, вычислим величину $f(\varphi)$. Для этого можно разложить экспоненты в ряды, воспользоваться коммутационными соотношениями и попытаться свести операторную функцию к более простому виду. Однако той же цели можно



Фиг. 12. Относительное положение осей координат x, y и x', y' .

достигнуть более простым путем, написав и решив простое дифференциальное уравнение для функции $f(\varphi)$. Это уравнение имеет вид

$$\frac{df}{d\varphi} = e^{-iI_z\varphi} (-iI_z I_x + iI_x I_z) e^{iI_z\varphi}, \quad (2.54)$$

или после учета соотношения $[I_z, I_x] = iI_y$

$$\frac{df}{d\varphi} = e^{-iI_z\varphi} I_y e^{iI_z\varphi}. \quad (2.55)$$

Аналогичным образом можно получить

$$\frac{d^2 f}{d\varphi^2} = e^{-iI_z\varphi} (-iI_z I_y + iI_y I_z) e^{iI_z\varphi} = -e^{-iI_z\varphi} (I_x) e^{iI_z\varphi} = -f, \quad (2.56)$$

или

$$\frac{d^2 f}{d\varphi^2} + f = 0,$$

откуда находим

$$f(\varphi) = A \cos \varphi + B \sin \varphi.$$

Необходимо определить постоянные интегрирования (как мы увидим, эти «постоянные» являются операторами). Очевидно, $A = f(0)$, но из уравнения (2.53) следует тогда, что $f(0) = I_x$. Подобным же образом с помощью уравнения (2.55) находим

$B = f'(0) = I_y$. Аналогично можно получить и другие соотношения

$$\begin{aligned} I_{x'} &\equiv e^{-iI_z\varphi} I_x e^{iI_z\varphi} = I_x \cos \varphi + I_y \sin \varphi, \\ I_{y'} &\equiv e^{-iI_z\varphi} I_y e^{iI_z\varphi} = -I_x \sin \varphi + I_y \cos \varphi, \\ I_{z'} &\equiv e^{-iI_z\varphi} I_z e^{iI_z\varphi} = I_z. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Величины $I_{x'}$, $I_{y'}$ и $I_{z'}$ представляют собой компоненты вектора момента количества движения вдоль осей x' , y' и z' , вращающихся относительно осей x, y, z (фиг. 12). Таким образом, экспоненциальный оператор $e^{iI_z\varphi}$ представляет собой оператор поворота.

§ 6. Квантовомеханическое рассмотрение движения магнитного момента во вращающемся магнитном поле

Применим теперь экспоненциальные операторы для выполнения квантовомеханического преобразования, аналогичного классическому переходу к вращающейся системе координат. Наряду с постоянным полем $\mathbf{k}H_0$ будем рассматривать магнитное поле \mathbf{H}_1 , вращающееся с угловой скоростью ω_z . Тогда полное магнитное поле

$$\mathbf{H}(t) = iH_1 \cos \omega_z t + jH_1 \sin \omega_z t + \mathbf{k}H_0, \quad (2.58)$$

а уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \Psi = -\gamma \hbar [H_0 I_z + H_1 (I_x \cos \omega_z t + I_y \sin \omega_z t)] \Psi. \quad (2.59)$$

С учетом соотношений (2.57) гамильтониан уравнения (2.59) можно записать в виде

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar [H_0 I_z + H_1 e^{-i\omega_z t I_z} I_x e^{i\omega_z t I_z}]. \quad (2.60)$$

Попытаемся «отделить» оператор $e^{i\omega_z t I_z}$ от I_x и перенести его действие на Ψ , т. е. предпримем шаги, противоположные тем, которые выполнены в (2.52). Для этого положим

$$\Psi' = e^{i\omega_z t I_z} \Psi, \quad (2.61)$$

или

$$\Psi = e^{-i\omega_z t I_z} \Psi'.$$

Физический смысл соотношений (2.61) состоит в том, что функции Ψ и Ψ' переходят друг в друга при повороте осей координат на угол $\omega_z t$ (преобразование поворота осей координат).

Тогда

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega_z I_z e^{-i\omega_z t} \Psi' + e^{-i\omega_z t} \frac{\partial \Psi'}{\partial t}. \quad (2.62)$$

Подставляя (2.61) и (2.62) в (2.59) и умножая обе части равенства слева на оператор $e^{i\omega_z t} I_z$, получаем

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = -[\hbar(\omega_z + \gamma H_0) I_z + \gamma \hbar H_1 I_x] \Psi'. \quad (2.63)$$

В уравнении (2.63) H_1 не зависит от времени. Это обстоятельство связано с появлением эффективного магнитного поля

$$\mathbf{k} \left(H_0 + \frac{\omega_z}{\gamma} \right) + iH_1,$$

совпадающего с эффективным полем в классических уравнениях. В соответствии с этим спины можно считать квантованными вдоль направления эффективного поля во вращающейся системе координат с расстояниями между уровнями энергии состояний, равными $\gamma \hbar H_{\text{эфф}}$.

Волновая функция Ψ' , определяемая соотношением (2.61), связана с функцией Ψ оператором поворота осей координат, причем «прямое» вращение I_x относительно неподвижной Ψ эквивалентно «обратному» вращению Ψ' при неподвижном I_x . Как обычно, резонанс имеет место при $\omega_z \approx -\gamma H_0$. Если преобразованный гамильтониан \mathcal{H}' во вращающейся системе координат определить в виде

$$\mathcal{H}' = -[\hbar(\omega_z + \gamma H_0) I_z + \gamma \hbar H_1 I_x], \quad (2.64)$$

то формальное решение уравнения (2.63) будет иметь вид

$$\Psi'(t) = e^{-(i/\hbar) \mathcal{H}' t} \Psi'(0), \quad (2.65a)$$

откуда при учете (2.61) получим

$$\Psi(t) = e^{-i\omega_z t} I_z e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}' t} \Psi'(0); \quad (2.65b)$$

заметим, что при $t=0$ $\Psi(0) = \Psi'(0)$.

Выражение (2.65b) представляет собой компактную запись решения уравнения Шредингера для случая вращающегося поля.

В качестве иллюстрации применения волновой функции (2.65b) вычислим зависимость от времени среднего значения величины μ_z . Конечно, результат уже известен из классического рассмотрения, справедливость которого была доказана выше. Для простоты будем считать, что условие резонанса выполняется точно. Тогда из (2.64) получим

$$\mathcal{H}' = -\gamma \hbar H_1 I_x, \quad (2.66)$$

что при учете равенства (2.65b) дает

$$\begin{aligned} \langle \mu_z(t) \rangle &= \int \Psi^*(t) \mu_z \Psi(t) d\tau = \\ &= \gamma \hbar \int (e^{-i\omega_z t} I_z e^{+i\gamma H_1 I_x t} \Psi(0))^* I_z (e^{-i\omega_z t} I_z e^{+i\gamma H_1 I_x t} \Psi(0)) d\tau. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Если ввести обозначение

$$\omega_1 \equiv \gamma H_1 \quad (2.68)$$

и воспользоваться эрмитовостью операторов I_x и I_z , то получим

$$\begin{aligned} \langle \mu_z(t) \rangle &= \gamma \hbar \int \Psi^*(0) e^{-i\omega_1 t} I_x e^{i\omega_z t} I_z e^{-i\omega_z t} I_z e^{i\omega_1 t} I_x \Psi(0) d\tau = \\ &= \gamma \hbar \int \Psi^*(0) e^{-i\omega_1 t} I_x I_z e^{i\omega_1 t} I_x \Psi(0) d\tau. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Применяя соотношения (2.57), мы можем записать

$$e^{-i\omega_1 t} I_x I_z e^{i\omega_1 t} I_x = -I_y \sin \omega_1 t + I_z \cos \omega_1 t. \quad (2.70)$$

Подставляя это равенство в (2.69), находим

$$\langle \mu_z(t) \rangle = -\langle \mu_y(0) \rangle \sin \omega_1 t + \langle \mu_z(0) \rangle \cos \omega_1 t. \quad (2.71)$$

Если намагниченность в момент времени $t=0$ направлена вдоль оси z , так что $\langle \mu_y(0) \rangle = 0$, то

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \langle \mu_z(0) \rangle \cos \gamma H_1 t. \quad (2.72)$$

Отсюда следует, что z -компонента намагниченности осциллирует во времени с частотой γH_1 , как это и должно быть вследствие наличия прецессии вектора $\langle \mu \rangle$ во вращающейся системе координат. Важно отметить, что приведенные рассуждения, не учитывающие взаимодействия спинов с решеткой и друг с другом, приводят к выводу, что намагниченность осциллирует между значениями $+\langle \mu_z(0) \rangle$ и $-\langle \mu_z(0) \rangle$ неограниченно долго. Этот вывод существенно отличается от вывода, к которому можно прийти с помощью рассуждений гл. 1, основанных на понятии не зависящей от времени вероятности перехода. Переходы с не зависящими от времени вероятностями происходят только тогда, когда некоторые другие физические процессы нарушают когерентность прецессии вокруг направления H_1 во вращающейся системе координат.

§ 7. Уравнения Блоха

Как квантовомеханическое, так и классическое описание движения невзаимодействующих спинов приводят к выводу о существовании периодического движения во вращающейся системе координат. Например, если $\gamma H_0 = \omega$ и намагниченность

параллельна полю \mathbf{H}_0 при $t=0$, то вектор намагниченности будет прецессировать вокруг направления \mathbf{H}_1 во вращающейся системе координат, ориентируясь попеременно параллельно и антипараллельно постоянному магнитному полю. В этом случае в лабораторной системе координат намагниченность будет непрерывно изменять свою ориентацию по отношению к большему по величине постоянному магнитному полю. При этом энергия, затрачиваемая на поворот спинов от параллельной постоянному полю ориентации к антипараллельной, будет периодически возвращаться обратно. В соответствии с этим при увеличении времени наблюдения не будет наблюдаться увеличения поглощенной энергии, а будет иметь место попеременно поглощение и возвращение энергии. Такая ситуация напоминает случай, описанный в гл. 1 перед введением связи спинов с тепловым резервуаром. (Подчеркнем, что в гл. 1 в системе просто выравнивались населенности уровней, в то время как в рассматриваемом здесь случае получаются населенности, изменяющиеся во времени. Поэтому эти две модели основываются на различных допущениях.)

При отсутствии контакта с решеткой отсутствует и механизм, обеспечивающий установление равновесного значения намагниченности. По аналогии с уравнением

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (2.73)$$

естественно ожидать, что равновесное значение M_z будет устанавливаться по закону

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.74)$$

где $M_z = \gamma \hbar n / 2$, а M_0 — равновесное значение намагниченности. Последнюю величину можно выразить через магнитную восприимчивость χ_0 и амплитуду постоянного магнитного поля H_0 :

$$M_0 = \chi_0 H_0. \quad (2.75)$$

Объединяя уравнение (2.74) с уравнением, определяющим изменение \mathbf{M} под действием момента сил, получаем

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z. \quad (2.76)$$

Теперь учтем тот факт, что в состоянии теплового равновесия при наличии постоянного магнитного поля намагниченность должна устанавливаться параллельно \mathbf{H}_0 , что соответствует исчезновению x - и y -компонент. В соответствии с этим

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2}. \quad (2.77)$$

Мы ввели здесь одно время релаксации T_2 для x - и y -компонент намагниченности, однако необходимо помнить, что это время релаксации отличается от T_1 . Отличие скорости затухания поперечных компонент от скорости затухания колебаний продольной компоненты становится понятным, если вспомнить о том, что в противоположность релаксации продольной компоненты релаксация поперечных компонент не сопровождается изменением энергии магнитного момента в постоянном магнитном поле. Поэтому при релаксации поперечных компонент не происходит передачи энергии в тепловой резервуар. (Последнее утверждение не вполне точно при насыщении магнитного резонанса в твердых телах. В этом случае, как показал Редфилд, учет передачи энергии в тепловой резервуар может привести к появлению важных эффектов.)

С другой стороны, принятый нами постулат о существовании данного (экспоненциального) закона релаксации является весьма произвольным. Он очень полезен при описании ряда важных эффектов, но его не следует понимать слишком буквально. Согласно уравнениям (2.77), при наличии постоянного магнитного поля релаксация поперечных компонент происходит по экспоненциальному закону. (Этот результат легко усмотреть, если перейти к системе координат, вращающейся с угловой скоростью γH_0 вокруг направления постоянного магнитного поля; в этой системе эффективное поле равно нулю.)

В твердом теле, в котором вблизи каждого ядра расположены другие ядра, один из возможных простых механизмов релаксации поперечных компонент возникает вследствие разброса значений скорости прецессии для магнитных моментов отдельных ядер. Этот разброс обусловлен магнитными полями, действующими со стороны магнитных моментов одних ядер на магнитные моменты других ядер. При этом на магнитный момент ядра действует дополнительное локальное поле $H_{\text{лок}} \sim \mu / r^3$, где r — расстояние между соседними ядрами. Это поле складывается с постоянным магнитным полем или вычитается из него. В результате когерентность фаз прецессирующих магнитных моментов, имеющих одинаковые фазы в момент времени $t=0$, в последующие моменты времени будет нарушаться. К моменту времени τ , определяемому равенством $\gamma H_{\text{лок}} \tau \approx 1$, расфазировка достигнет значительной степени, вследствие чего векторная сумма моментов значительно уменьшится. Поскольку τ должно быть равно по порядку величины времени релаксации T_2 , для T_2 в рассматриваемой модели получаем

$$T_2 = \frac{1}{\gamma H_{\text{лок}}} = \frac{r^3}{\gamma^2 \hbar}; \quad (2.78)$$

в большинстве случаев для ядерных магнитных моментов это значение составляет приблизительно 100 мксек.

Уравнения (2.76) и (2.77) впервые были предложены Блохом, и их называют обычно уравнениями Блоха. Хотя область их применимости ограничена, они сыграли очень важную роль при исследовании магнитного резонанса, так как в очень простой форме учитывают релаксационные эффекты.

§ 8. Решение уравнений Блоха в случае малых H_1

Рассмотрим теперь решение уравнений Блоха в случае малых переменных полей H_1 , при которых отсутствует насыщение. Переходя к системе координат, вращающейся с угловой скоростью ω_z вокруг направления постоянного магнитного поля, в которой H_1 направлено вдоль оси x , и обозначая величину $H_0 + (\omega_z/\gamma)$ через h_0 , получаем

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_y H_1 + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.79a)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = +\gamma M_y h_0 - \frac{M_x}{T_2}, \quad (2.79б)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma [M_z H_1 - M_x h_0] - \frac{M_y}{T_2}. \quad (2.79в)$$

Из уравнения (2.79a) легко видеть, что в стационарном состоянии величина M_z отличается от своего равновесного значения M_0 на величину порядка H_1^2 . Это обусловлено тем, что компоненты M_x и M_y стремятся к нулю при $H_1 \rightarrow 0$. В соответствии с этим заменим в уравнении (2.79в) M_z на M_0 . Для дальнейшего упрощения решения введем величину $M_+ = M_x + iM_y$. Умножая уравнение (2.79в) на i и складывая его с уравнением (2.79б), получаем

$$\frac{dM_+}{dt} = -M_+ \alpha + i\gamma M_0 H_1, \quad (2.80)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{T_2} + \gamma h_0 i. \quad (2.81)$$

Поэтому

$$M_+ = A e^{-\alpha t} + \frac{i\gamma M_0 H_1}{(1/T_2) + i\gamma h_0}. \quad (2.82)$$

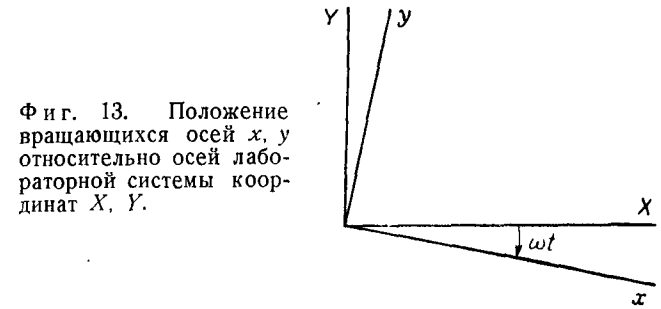
Пренебрегая здесь членом, описывающим процесс установления стационарного состояния, после подстановки $M_0 = \chi_0 H_0$

находим

$$\begin{aligned} M_x &= \chi_0 (\omega_0 T_2) \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} H_1, \\ M_y &= \chi_0 (\omega_0 T_2) \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} H_1, \end{aligned} \quad (2.83)$$

где $\omega_0 = \gamma H_0$, а $\omega_z = -\omega$.

Равенства (2.83) показывают, что намагниченность не зависит от времени во вращающейся системе координат, и, следовательно, в лабораторной системе координат она вращается со



скоростью ω . Обычно экспериментальное определение намагниченности связано с измерением э.д.с., создаваемой намагниченностью в неподвижной относительно лабораторной системы координат катушке. Если в лабораторной системе координат ось катушки направлена вдоль оси X , то для вычисления э.д.с. необходимо знать только зависящую от времени компоненту намагниченности M_X вдоль оси X .

Используя фиг. 13, можно выразить компоненту M_X , относящуюся к лабораторной системе координат, через компоненты M_x и M_y во вращающейся системе координат:

$$M_X = M_x \cos \omega t + M_y \sin \omega t. \quad (2.84)$$

Если переменное магнитное поле рассматривать как линейно поляризованное поле:

$$H_X(t) = H_{X0} \cos \omega t, \quad 2H_1 = H_{X0}, \quad (2.85)$$

то легко видеть, что величины M_x и M_y пропорциональны H_{X0} . Тогда мы можем написать равенство

$$M_X(t) = [\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t] H_{X0}, \quad (2.86a)$$

определяющее величины χ' и χ'' . С помощью равенств (2.83) и (2.86а) находим

$$\begin{aligned}\chi' &= \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}, \\ \chi'' &= \frac{\chi_0}{2} \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}.\end{aligned}\quad (2.86б)$$

Величины $M_X(t)$ и $H_X(t)$ удобно представить в виде действительных частей комплексных функций $M_X^C(t)$ и $H_X^C(t)$. Определяя далее комплексную восприимчивость χ соотношением

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.87)$$

и записывая

$$H_X^C(t) = H_{X0} e^{i\omega t}, \quad (2.88)$$

находим

$$M_X^C(t) = \chi H_X^C(t), \quad (2.89а)$$

или

$$M_X(t) = \text{Re} [\chi H_{X0} e^{i\omega t}]. \quad (2.89б)$$

Несмотря на то, что соотношения (2.85) и (2.89б) получены с помощью уравнений Блоха, они справедливы и в общем случае. Любой резонанс можно описать с помощью комплексной восприимчивости, отражающей линейный характер зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля.

Известно, что при заполнении катушки индуктивности L_0 магнитным материалом с магнитной восприимчивостью χ_0 ее индуктивность возрастает до значения $L_0(1 + 4\pi\chi_0)$, так как магнитный поток увеличивается в $1 + 4\pi\chi_0$ раз при неизменном токе. Аналогичным образом комплексная магнитная восприимчивость вызывает изменение магнитного потока. При этом магнитный поток изменяется не только по величине, но также и по фазе. С помощью уравнений (2.86) — (2.89) легко показать, что индуктивность на частоте ω изменяется и становится равной¹⁾

$$L = L_0 [1 + 4\pi\chi(\omega)], \quad (2.90)$$

где

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega).$$

В теории электрических цепей для обозначения $\sqrt{-1}$ применяют символ j . В целях устранения недоразумений, связанных

¹⁾ Практически образец никогда не заполняет всего пространства, поэтому необходимо вводить в рассмотрение «фактор заполнения» q . Для его вычисления необходимо знать, как распределено магнитное поле в пространстве. В этом случае выражение (2.90) принимает вид $L = L_0[1 + 4\pi q\chi(\omega)]$.

с применением двух различных символов для обозначения одной и той же величины, мы будем пользоваться только символом i .

Обозначая активное сопротивление катушки без образца через R_0 , для импеданса катушки Z получаем

$$Z = iL_0\omega(1 + 4\pi\chi' - i4\pi\chi'') + R_0 = iL_0\omega(1 + 4\pi\chi') + L_0\omega 4\pi\chi'' + R_0. \quad (2.91)$$

Отсюда видно, что действительная часть восприимчивости χ' изменяет индуктивность, в то время как мнимая часть χ'' изменяет сопротивление. Относительное изменение сопротивления

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{L_0\omega}{R_0} 4\pi\chi'' = 4\pi\chi'' Q. \quad (2.92)$$

Здесь мы ввели в рассмотрение добротность Q , принимающую значения от 50 до 100 для радиочастотных катушек и от 1000 до 10 000 для сверхвысокочастотных резонаторов.

Если принять, что магнитное поле постоянно в пределах объема V , то для максимальной величины запасаемой в этом объеме магнитной энергии, создаваемой переменным током, максимальное значение которого равно i_0 , получим

$$\frac{1}{2} L_0 i_0^2 = \frac{1}{8\pi} H_{X0}^2 V. \quad (2.93)$$

Средняя мощность, рассеиваемая на ядрах,

$$\bar{P} = \frac{1}{2} i_0^2 \Delta R = \frac{1}{2} i_0^2 L_0 \omega 4\pi\chi''. \quad (2.94)$$

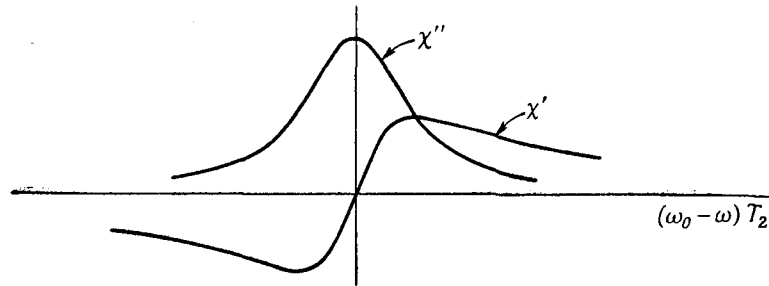
С учетом равенства (2.93) получаем

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \omega H_{X0}^2 \chi'' V. \quad (2.95)$$

Это равенство устанавливает простую связь между поглощаемой мощностью, χ'' и амплитудой переменного магнитного поля. Мы используем его в качестве основы для определения χ'' с помощью микроскопической теории, так как поглощаемая мощность может быть выражена через вероятности переходов. Поскольку, как мы увидим ниже, величины χ' и χ'' связаны друг с другом, знание величины χ'' дает возможность вычислить и χ' . Отметим также, что (2.95) справедливо и в тех случаях, когда допущения, сделанные при выводе уравнений Блоха, становятся незаконными.

Функции χ' и χ'' , удовлетворяющие уравнениям Блоха, встречаются часто. Они показаны графически на фиг. 14; их часто называют «лоренцевыми линиями».

Здесь необходимо отметить, что до сих пор вычислялась компонента намагниченности вдоль оси X , создаваемая переменным полем, направленным вдоль той же оси. Ввиду того, что вектор намагниченности вращается вокруг оси Z , будет отличаться от нуля также компонента намагниченности вдоль оси Y . Чтобы



Фиг. 14. Зависимость полученных из уравнений Блоха величин χ' и χ'' от $(\omega_0 - \omega)T_2$.

описать такую ситуацию, величину χ необходимо рассматривать как тензор, что можно записать в следующем виде:

$$M_{\alpha'}^{\alpha}(t) = \chi_{\alpha'\alpha} H_{\omega} e^{i\omega t} \quad (\alpha = X, Y, Z, \quad \alpha' = X, Y, Z).$$

В дальнейшем нас будет интересовать величина χ_{xx} .

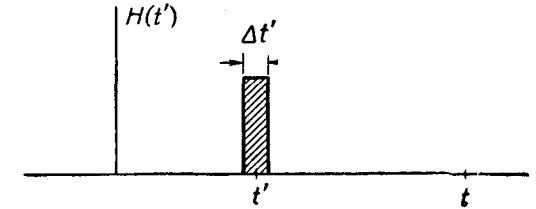
§ 9. Соотношения между переходным и стационарным откликами системы и между действительной и мнимой частями восприимчивости

Для того чтобы избежать насыщения, предположим, что переменное магнитное поле достаточно мало. В этом случае магнитную систему можно считать линейной. Это означает, что намагниченность, создаваемая двумя одновременно действующими слабыми полями, будет равна сумме намагниченностей, создаваемых каждым полем в отдельности. (Постоянное поле H_0 нельзя рассматривать в качестве одного из таких полей, но этим способом удобно рассматривать эффекты, обусловленные небольшими изменениями постоянного поля.) В этом же смысле обычные электрические цепи можно считать линейными, так как в них ток, создаваемый двумя источниками напряжения, равен сумме токов, создаваемых каждым источником напряжения в отдельности.

Рассмотрим намагниченность $\Delta M(t)$ в момент времени t , возникающую благодаря действию магнитного поля $H(t')$ в предыдущий момент времени t' в течение промежутка времени

$\Delta t'$ (фиг. 15). Вследствие линейности системы величина $\Delta M(t)$ будет пропорциональна $H(t')$. При выполнении условия $\Delta t' \ll t - t'$ величина $\Delta M(t)$ будет пропорциональна также $\Delta t'$, поскольку два импульса, разделенные небольшим промежутком

Фиг. 15. Импульс магнитного поля.



времени, должны давать такой же эффект, какой они дали бы будучи приложенными к системе одновременно. Эту пропорциональность можно записать в виде соотношения

$$\Delta M(t) = m(t - t') H(t') \Delta t', \quad (2.96)$$

где $m(t - t')$ — «константа» для заданных значений t и t' , которая, однако, может изменяться при изменении промежутка времени $t - t'$, отделяющего момент рассмотрения намагниченности от момента действия поля. Полную намагниченность в момент времени t можно получить, интегрируя (2.96) по всем предшествующим моментам времени, в течение которых действовало поле $H(t')$:

$$M(t) = \int_{-\infty}^t m(t - t') H(t') dt'. \quad (2.97)$$

Заметим, что $m(t - t') = 0$ при $t' > t$, так как следствие не может предшествовать причине.

Чтобы выяснить смысл величины $m(t - t')$, предположим, что $H(t')$ представляет собой δ -функцию времени $\delta(t')$ в момент времени $t = 0$. Тогда намагниченность для $t > 0$ (которую мы будем обозначать M_δ) будет равна

$$M_\delta(t) = \int_{-\infty}^t m(t - t') \delta(t') dt' = m(t). \quad (2.98)$$

Таким образом, $m(t)$ представляет собой реакцию (отклик) на возмущение вида $\delta(t')$, возникающее в момент времени $t = 0$. Знание величины $m(t)$ позволяет определять по формуле (2.97) намагниченность, обусловленную магнитным полем, произвольным образом зависящим от времени.

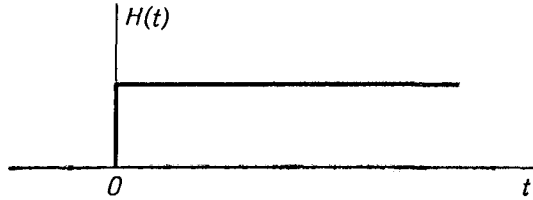
Если магнитное поле, величина которого равна единице, скачкообразно возникает в момент времени $t=0$ (фиг. 16), то возникающая при этом намагниченность, которую мы обозначим $M_{\text{ск}}$, будет равна

$$M_{\text{ск}}(t) = \int_0^t m(t-t') dt' = \int_0^t m(\tau) d\tau; \quad (2.99)$$

дифференцируя это выражение, находим

$$m(t) = \frac{d}{dt} (M_{\text{ск}}). \quad (2.100)$$

Из этого уравнения видно, что если известна величина $M_{\text{ск}}$, то можно вычислить $m(t)$.



Фиг. 16. Ступенчатая функция.

В качестве примера исследуем намагниченность образца, возникающую после включения единичного постоянного магнитного поля вдоль оси z для системы, подчиняющейся уравнениям Блоха. Из этих уравнений находим

$$M_z(t) = \chi_0 [1 - e^{-t/T_1}] = M_{\text{ск}}, \quad (2.101)$$

или из уравнения (2.100)

$$m(t) = \frac{\chi_0}{T_1} e^{-t/T_1}. \quad (2.102)$$

Заметим, что в любой реальной системе намагниченность, возникающая после скачкообразного изменения поля, ограничена по величине, так что величина

$$\int_0^\infty m(\tau) d\tau \quad (2.103)$$

не обращается в бесконечность.

Перейдем теперь к случаю переменного магнитного поля. Запишем его для простоты в комплексном виде

$$H_X(t) = H_{X0} e^{i\omega t}. \quad (2.104)$$

Тогда

$$\begin{aligned} M_X^C(t) &= \int_{-\infty}^t m(t-t') H_{X0} e^{i\omega t'} dt' = \\ &= H_{X0} e^{i\omega t} \int_{-\infty}^t m(t-t') e^{i\omega(t'-t)} dt' = H_{X0} e^{i\omega t} \int_0^\infty m(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \end{aligned} \quad (2.105)$$

Сравнивая эти выражения с выражениями (2.89), получаем¹⁾

$$\begin{aligned} \chi &= \int_0^\infty m(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \\ \chi' &= \int_0^\infty m(\tau) \cos \omega\tau d\tau, \\ \chi'' &= \int_0^\infty m(\tau) \sin \omega\tau d\tau. \end{aligned} \quad (2.106)$$

¹⁾ При строгом выводе переменное поле необходимо включать адиабатически и переходить в пределе к бесконечно медленному включению. Для этого можно принять

$$H_X^C(t) = H_{X0} e^{i\omega t} e^{st}.$$

При $t \rightarrow -\infty$ эта функция обращается в нуль. Мы находим предельное значение при $s \rightarrow 0$. Получаем

$$\begin{aligned} M_X^C(t) &= \int_{-\infty}^t m(t-t') H_{X0} e^{i\omega t'} e^{st'} dt' = \\ &= H_{X0} e^{i\omega t} e^{st} \int_{-\infty}^t m(t-t') e^{i\omega(t'-t)} e^{s(t'-t)} dt' = \\ &= H_{X0} e^{(i\omega+s)t} \int_0^\infty m(\tau) e^{-(s+i\omega)\tau} d\tau \end{aligned}$$

и

$$\chi(\omega) = \lim_{s \rightarrow 0} \int_0^\infty m(\tau) e^{-(s+i\omega)\tau} d\tau.$$

Преимущество такого определения состоит в том, что оно справедливо и для случая «резонатора без потерь» (магнитного аналога незатухающего гармонического осциллятора), для которого при скачкообразном приложении поля должны возникать незатухающие переходные эффекты.

Легко показать далее, используя интегральное представление δ -функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixt} dt, \quad (2.107)$$

что

$$m(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega. \quad (2.108)$$

Таким образом, функции $m(\tau)$ и $\chi(\omega)$ являются фурье-образами друг друга. Задание одной из этих функций полностью определяет другую. Свойства резонансных линий можно предсказывать, анализируя либо отклик на переменный сигнал, либо переходный отклик. Кубо и Томита [4], например, свою общую теорию магнитного резонанса основывают на переходных откликах, вычисляя отклик системы на скачкообразное изменение поля.

Выражения (2.106) дают некоторую информацию о значениях величин χ' и χ'' при нулевой и бесконечно большой частотах. Очевидно, при $\omega=0$ величина χ'' также равна нулю, так как в этом случае $\sin \omega\tau$ обращается в нуль; но величина χ' отлична от нуля при $\omega=0$. Более того, если функция $m(\tau)$ непрерывна и ограничена, так что величина $\int_0^{\infty} m(\tau) d\tau$ конечна, то обе

величины χ' и χ'' обращаются в нуль при $\omega \rightarrow \infty$; это связано с быстрыми осцилляциями функций $\sin \omega\tau$ и $\cos \omega\tau$, благодаря которым подынтегральные выражения «усредняются» до нуля.

Вообще говоря, функция $m(\tau)$ может обращаться в бесконечность при $\tau=0$. В этом можно убедиться, рассмотрев отклик

на скачкообразное изменение поля $\int_0^{\infty} m(\tau) d\tau$. В этом случае,

конечно, нельзя считать, что функция $m(\tau)$ будет иметь разрывы в моменты времени, отличные от момента времени $t=0$, когда происходит скачкообразное изменение поля. Вследствие ограниченности отклика при интегрировании функции $m(\tau)$ вблизи $t=0$ должна получаться конечная величина, несмотря на то, что $m(0)=\infty$. Для описания этой ситуации введем δ -функцию, т. е. предположим, что

$$m(\tau) = m_1(\tau) + c_1 \delta(\tau), \quad (2.109)$$

где функция $m_1(\tau)$ не содержит δ -функции. Тогда

$$\chi'(\omega) = \int_0^{\infty} m_1(\tau) \cos \omega\tau d\tau + c_1. \quad (2.110)$$

Здесь интеграл стремится к нулю при $\omega \rightarrow \infty$, вследствие чего можно написать $c_1 = \chi'(\infty)$. Поэтому полезное в ряде случаев отделение δ -функции от $m(\tau)$ эквивалентно записи

$$\chi(\omega) - \chi'(\infty) = \int_0^{\infty} m(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (2.111)$$

где функция $m(\tau)$ теперь не содержит δ -функции.

[Конечно, ни одна физическая система не может иметь отличную от нуля намагниченность, следующую за полем при $\omega \rightarrow \infty$, поэтому $\chi'(\infty) = 0$. Однако если рассматривать аналогичную теорему для магнитной проницаемости μ , то величина $\mu(\infty)$ будет отлична от нуля. Мы сохранили здесь величину $\chi'(\infty)$ для того, чтобы указать способ, которым должна вводиться в рассмотрение подобная величина.]

Докажем теперь теорему, устанавливающую связь между χ' и χ'' , — так называемую теорему Крамерса—Кронига. Для этого будем считать χ функцией комплексной переменной $z = x + iy$. Действительная часть z совпадает с частотой ω , однако мы сохраним обозначение x , так как при этом формулы имеют более привычный вид. Таким образом,

$$\chi(z) - \chi'(\infty) = \int_0^{\infty} m(\tau) e^{-iz\tau} d\tau = \int_0^{\infty} m(\tau) e^{y\tau} e^{-ix\tau} d\tau. \quad (2.112)$$

Поскольку любой интеграл в определенном смысле представляет собой сумму, величина $\chi(z)$ может рассматриваться как сумма экспоненциальных функций. Каждая экспонента является аналитической функцией z , поэтому интеграл будет также аналитической функцией, если только интегрирование не приводит к каким-либо особым эффектам.

Аналитичность функции $\chi(z) - \chi'(\infty)$ можно доказать с помощью условий Коши. Функция

$$\chi(z) - \chi'(\infty) \equiv u + iv, \quad (2.113)$$

где u и v — действительные функции, является аналитической функцией z , если выполняются условия Коши

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \text{и} \quad \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}. \quad (2.114)$$

Из (2.112) находим

$$\begin{aligned} u &= \int_0^{\infty} m(\tau) \cos x\tau e^{y\tau} d\tau, \\ v &= - \int_0^{\infty} m(\tau) \sin x\tau e^{y\tau} d\tau, \end{aligned} \quad (2.115)$$

откуда получаем

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial x} &= - \int_0^{\infty} m(\tau) \tau \sin x\tau e^{y\tau} d\tau = \frac{\partial v}{\partial y}, \\ \frac{\partial u}{\partial y} &= \int_0^{\infty} m(\tau) \tau \cos x\tau e^{y\tau} d\tau = - \frac{\partial v}{\partial x}.\end{aligned}\quad (2.116)$$

Таким образом, условия Коши удовлетворяются в предположении, что дифференцирование можно выполнять под знаком интеграла. Последнее допустимо при соблюдении некоторых условий, которые рассматриваются в книге Гобсона [5]. Для наших целей вполне достаточно потребовать, чтобы интегралы в (2.115) и (2.116) не расходились. Этого достаточно для рассмотрения области отрицательных значений y . Для любых достаточно хороших функций $m(\tau)$, например для функций, определяемых выражением (2.102), интеграл будет сходиться в области $y \leq 0$, так что функция $\chi(z) - \chi'(\infty)$ будет аналитической на действительной оси и в нижней полуплоскости комплексных значений z .

В тех случаях, когда функции $m(\tau)$ не являются достаточно хорошими, мы будем считать, что их можно рассматривать как предельные значения достаточно хороших функций. (Так, не имеющую физического смысла линию поглощения нулевой ширины можно рассматривать как предельное значение очень узкой линии.)

Вследствие присутствия множителя $e^{y\tau}$

$$|\chi(z) - \chi'(\infty)| \rightarrow 0, \quad \text{если } y \rightarrow -\infty.$$

Выше было показано также, что

$$|\chi(z) - \chi'(\infty)| \rightarrow 0, \quad \text{если } x \rightarrow \pm \infty.$$

Поэтому функция $\chi(z) - \chi'(\infty)$ является аналитической в области $y \leq 0$ и обращается в нуль при $|z| \rightarrow \infty$ в нижней половине комплексной плоскости.

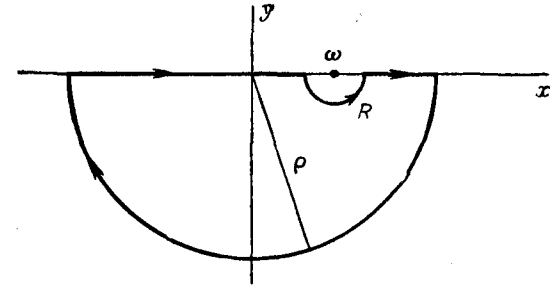
Рассмотрим интеграл от функции

$$\frac{\chi(z') - \chi'(\infty)}{z' - \omega}$$

по контуру, изображенному на фиг. 17. По теореме Коши этот интеграл равен нулю, так как функция $\chi(z)$ не имеет полюсов внутри контура:

$$\oint_C \frac{\chi(z') - \chi'(\infty)}{z' - \omega} dz' = 0. \quad (2.117)$$

Интеграл по дуге большого круга радиуса ρ равен нулю, поскольку $|\chi(z') - \chi'(\infty)|$ равно нулю на этой дуге. Остаются



Фиг. 17. Контур интегрирования.

интегралы по действительной оси и по дуге радиуса R , где $z' - \omega = Re^{i\varphi}$. Таким образом,

$$\begin{aligned}& \int_{-\infty}^{\omega-R} \frac{\chi(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\pi}^{2\pi} \frac{[\chi(\omega') - \chi'(\infty)]}{Re^{i\varphi}} Rie^{i\varphi} d\varphi + \\& + \int_{\omega+R}^{+\infty} \frac{\chi(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega} d\omega' = 0 = \\& = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega} d\omega' + \pi i [\chi(\omega) - \chi'(\infty)]. \quad (2.118)\end{aligned}$$

Здесь символ P означает, что необходимо брать интеграл в смысле главного значения (т. е. рассматривать интеграл как предел суммы интегралов $\int_{-\infty}^{\omega-R}$ и $\int_{\omega+R}^{+\infty}$ при одновременном стремлении к нулю величины R в обоих интегралах). Для действительной и мнимой частей отсюда находим известные соотношения Крамера—Кронига

$$\begin{aligned}\chi''(\omega) - \chi'(\infty) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \\ \chi''(\omega) &= - \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega} d\omega'.\end{aligned}\quad (2.119)$$

Подобные соотношения можно получить и для таких величин, как диэлектрическая проницаемость или диэлектрическая восприимчивость.

Смысл этих соотношений заключается в том, что они налагают ограничения, например, на свойства дисперсии, если известно поглощение. Нельзя задавать $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$ независимо друг от друга. Иначе можно сказать, что задание значений χ'' для всех частот позволяет вычислить значения χ' для любой частоты. Отметим, в частности, что для узких резонансных линий при выполнении соотношения $\chi'(\infty) = 0$ статическая восприимчивость

$$\chi_0 = \chi'(0) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_0} \int_0^{+\infty} \chi''(\omega') d\omega'. \quad (2.120)$$

Основной вклад в интеграл от функции $\chi''(\omega')$ вносит область под кривой поглощения. Очевидно, он может быть вычислен, если известна статическая восприимчивость¹⁾.

В качестве примера рассмотрим случай, когда

$$\chi''(\omega) = c [\delta(\omega - \Omega) - \delta(-\omega - \Omega)]. \quad (2.121)$$

Первый член соответствует поглощению на частоте Ω . Второй член добавлен для того, чтобы сделать функцию χ'' нечетной функцией ω . Вычислим $\chi'(\omega)$, соответствующее этой функции:

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) - \chi'(\infty) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{c [\delta(\omega' - \Omega) - \delta(-\omega' - \Omega)] d\omega'}{\omega' - \omega} = \\ &= \frac{c}{\pi} \left[\frac{1}{\Omega - \omega} - \frac{1}{-\Omega - \omega} \right] = \frac{c}{\pi} \left[\frac{1}{\Omega - \omega} + \frac{1}{\Omega + \omega} \right]. \end{aligned} \quad (2.122)$$

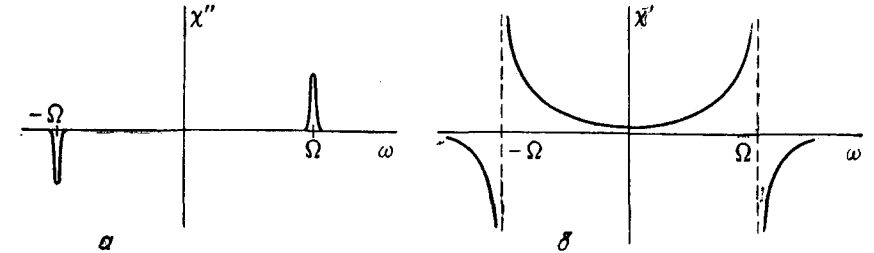
Здесь мы воспользовались равенством $\delta(x) = \delta(-x)^2$.

¹⁾ Конечно, если говорить об экспериментах по магнитному резонансу, в которых постоянное и переменное поля направлены вдоль осей z и x соответственно, то нужно рассматривать величину χ_{xx} . Тогда величина $\chi'(0)$ в выражении (2.120) равна $\chi'_{xx}(0)$, в то время как через χ_0 обычно обозначают отношение намагниченности M_0 к создающему эту намагниченность полю H_0 , т. е. $\chi'_{zz}(0)$. Однако слабое магнитное поле H_x , направленное вдоль оси x , приводит просто к повороту вектора M_0 , откуда следует $M_x = M_0 H_x / H_0 = \chi'_{zz}(0) H_x$. Таким образом, $\chi'_{xx}(0) = \chi'_{zz}(0) = \chi_0$.

²⁾ В том, что δ -функция Дирака является четной функцией аргумента x , можно убедиться, вычисляя $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(-x) dx$. После замены переменной ин-

тегрирования $x' = -x$ такое вычисление дает $\int_{-\infty}^{+\infty} f(-x') \delta(x') dx' = f(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x) dx$, откуда следует $\delta(x) = \delta(-x)$.

Конечно, вблизи резонанса ($\omega \approx \Omega$) существен только первый член. Эта функция представлена на фиг. 18.



Фиг. 18. Спектр поглощения (а) и соответствующий ему спектр дисперсии (б).

§ 10. Микроскопическая теория поглощения и дисперсии

Перейдем теперь к определению выражений для поглощения и дисперсии, содержащих атомные характеристики, такие, как волновые функции, матричные элементы и уровни энергии рассматриваемой системы. Непосредственно мы будем вычислять величину χ'' , а величину χ' определим с помощью соотношений Крамерса—Кронига.

Связь между микроскопическими и макроскопическими свойствами можно установить, вычисляя среднее значение поглощаемой в единицу времени энергии \bar{P} переменного магнитного поля $H_{x0} \cos \omega t$. Согласно (2.95), для объема V имеем

$$\bar{P} = \frac{\omega}{2} \chi'' H_{x0}^2 V. \quad (2.123)$$

В дальнейшем ради удобства объем V мы будем принимать равным единице. (Об этом нужно помнить при вычислениях по формулам микроскопической теории в различных частных случаях.)

С другой стороны, переменное магнитное поле оказывает действие на магнитный момент k -го спина μ_{xk} . В соответствии с этим в гамильтониане появляется зависящий от времени возмущающий член $\mathcal{H}_{\text{возм}}$:

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = - \sum_k \mu_{xk} H_{x0} \cos \omega t = - \mu_x H_{x0} \cos \omega t, \quad (2.124)$$

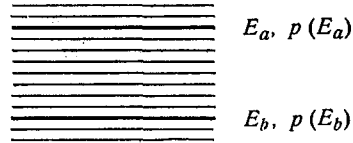
где μ_x представляет собой x -компоненту полного магнитного момента:

$$\mu_x = \sum_k \mu_{xk}. \quad (2.125)$$

Если возмущение отсутствует, то гамильтониан включает в себя обычно взаимодействие между спинами j и k \mathcal{H}_{jk} и взаимодействие спинов с внешним постоянным магнитным полем. Следовательно,

$$\mathcal{H} = - \sum_k \mu_{zk} H_0 + \sum_{j,k} \mathcal{H}_{jk}. \quad (2.126)$$

Обозначим через E_a и E_b собственные значения энергии много-спинового гамильтониана, а через $|a\rangle$ и $|b\rangle$ соответствующие



Фиг. 19. Уровни энергии.

собственные функции (фиг. 19). Вследствие большого числа степеней свободы энергетический спектр этого гамильтониана будет квазинепрерывным.

Волновая функция наиболее общего вида представляется в виде линейной комбинации собственных функций гамильтониана $|a\rangle$ и $|b\rangle$:

$$\Psi = \sum_a c_a |a\rangle e^{- (i/\hbar) E_a t}, \quad (2.127)$$

где c_a — комплексные постоянные. Квадрат модуля величины c_a определяет вероятность $p(a)$ нахождения системы в собственном состоянии a :

$$p(a) = |c_a|^2.$$

Если система находится в состоянии теплового равновесия, то в какой-то мере будут осуществляться все состояния, причем вероятность нахождения системы в состоянии a будет определяться законом Больцмана

$$p(E_a) = \frac{e^{-E_a/kT}}{\sum_{E_c} e^{-E_c/kT}}, \quad (2.128)$$

где индекс суммирования E_c пробегает значения, соответствующие всем уровням спектра. Знаменатель представляет собой классическую статистическую сумму и обеспечивает равенство единице полной вероятности нахождения системы в каком-либо из возможных квантовых состояний, т. е.

$$\sum_a p(E_a) = 1.$$

Поглощаемую в единицу времени энергию \bar{P}_{ab} при переходах между состояниями a и b можно выразить через величину W_{ab} , представляющую собой вероятность перехода в единицу времени между состояниями a и b в случае, когда система первоначально находилась в состоянии a :

$$\bar{P}_{ab} = \hbar \omega W_{ab} [p(E_b) - p(E_a)]. \quad (2.129)$$

Величины $p(E_b)$ и $p(E_a)$ входят в это выражение потому, что состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ заполнены только частично.

Методы вычисления вероятностей переходов W_{ab} хорошо известны из элементарной квантовой теории. Рассмотрим случай, когда зависящее от времени возмущение $\mathcal{H}_{\text{возм}}$ имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = F e^{-i\omega t} + G e^{i\omega t}, \quad (2.130)$$

где F и G — операторы. Чтобы оператор $\mathcal{H}_{\text{возм}}$ был эрмитовым, операторы F и G должны подчиняться соотношению

$$(a|F|b) = (b|G|a)^*, \quad (2.131)$$

где $|a\rangle$ и $|b\rangle$ могут соответствовать любым состояниям. Для такого возмущения величина W_{ab} не зависит от времени и определяется выражением

$$W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |(a|F|b)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega), \quad (2.132)$$

если выполняются некоторые условия. Мы не будем интересоваться деталями, проявляющимися в течение промежутков времени, малых по сравнению с некоторым характеристическим временем τ . Тогда эти условия можно сформулировать следующим образом: можно найти такой интервал времени τ , что 1) в течение времени τ населенности уровней меняются только на малые величины и 2) состояния, ответственные за поглощение, непрерывно распределены в интервале энергии $\Delta E \gg \hbar/\tau$.

Эти условия нарушаются, когда матричный элемент $(a|F|b)$ становится по величине больше ширины линии, как это имеет место в случае приложения очень сильных переменных полей. Это утверждение можно пояснить следующим образом. Величину ΔE можно принять равной ширине линии. Тогда получаем $\Delta E < |(a|F|b)|$. Можно показать, что при этом населенности будут существенно изменяться за время порядка $\hbar/|(a|F|b)|$. Отсюда следует, что для выполнения первого условия, требующего небольшого изменения населенностей в течение времени τ , необходимо, чтобы τ было меньше, чем $\hbar/|(a|F|b)|$, или

$$|(a|F|b)| < \frac{\hbar}{\tau}.$$

Но в соответствии со сделанным выше предположением

$$\Delta E < |(a|F|b)|.$$

Поэтому

$$\Delta E < \frac{\hbar}{\tau},$$

что противоречит приведенному выше второму условию. Таким образом, оба условия становятся несовместимыми, вследствие чего вероятности не будут не зависящими от времени.

Этот пример объясняет, почему в § 6 настоящей главы мы не получили процесс, протекающий с не зависящей от времени скоростью. В этой задаче в отсутствие поля H_1 уровни энергии были бесконечно тонкими ($\Delta E=0$) и поэтому $|(a|F|b)| > \Delta E$.

В выражение для W_{ab} входит δ -функция. При этом подразумевается, что должно проводиться суммирование по всему квазинепрерывному спектру. Вероятности переходов лучше записывать в форме, содержащей δ -функции, чем в интегральном виде, включающем плотность состояний, так как при этом явно входят квантовые числа отдельных состояний.

Производя суммирование по всем состояниям с $E_a > E_b$, получаем

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_{x0}^2}{4} \hbar\omega \sum_{E_a > E_b} [p(E_b) - p(E_a)] |(a|\mu_x|b)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) = \\ &= \frac{\omega}{2} \chi'' H_{x0}^2. \end{aligned} \quad (2.133)$$

Откуда

$$\chi''(\omega) = \pi \sum_{E_a > E_b} [p(E_b) - p(E_a)] |(a|\mu_x|b)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega). \quad (2.134)$$

Если $E_a > E_b$, то поглощение будет происходить только при положительных частотах ω вследствие наличия δ -функции в (2.134). При отказе от ограничения $E_a > E_b$ величину $\chi''(\omega)$ формально можно рассматривать и в области отрицательных значений ω :

$$\chi''(\omega) = \pi \sum_{E_a, E_b} [p(E_b) - p(E_a)] |(a|\mu_x|b)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega). \quad (2.135)$$

Функция $\chi''(\omega)$ здесь, так же как и в предыдущем параграфе, является нечетной функцией ω , поскольку величина $p(E_b) - p(E_a)$ изменяет знак при перестановке индексов a и b . Предполагая,

что в рассматриваемом случае $\chi'(\infty)=0$, можно без труда вычислить $\chi'(\omega)$, поскольку

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \quad (2.136)$$

$$= \pi \sum_{E_a, E_b} [p(E_b) - p(E_a)] |(a|\mu_x|b)|^2 \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta(E_a - E_b - \hbar\omega')}{\omega' - \omega} d\omega',$$

или после вычисления интеграла

$$\chi'(\omega) = \sum_{E_a, E_b} [p(E_b) - p(E_a)] |(a|\mu_x|b)|^2 \frac{1}{E_a - E_b - \hbar\omega}. \quad (2.137a)$$

Учитывая далее, что индексы a и b под знаком суммы можно менять местами, получаем

$$\chi'(\omega) = \sum_{E_a, E_b} p(E_b) |(a|\mu_x|b)|^2 \left[\frac{1}{E_a - E_b - \hbar\omega} + \frac{1}{E_a - E_b + \hbar\omega} \right]. \quad (2.137b)$$

Величина кванта $\hbar\omega$ примерно равна энергии, затрачиваемой на переворачивание спина в постоянном магнитном поле. Эта энергия обычно много меньше kT . Для ядерного магнитного момента в сильном постоянном поле ($\sim 10^4$ гс) величина T должна быть порядка 10^{-3} °К для того, чтобы энергия $\hbar\omega$ была порядка kT . Это приводит к некоторым трудностям при получении поляризованных ядер. Для электронов $kT \sim \hbar\omega$ при 1°К в полях $\sim 10^4$ гс. Поэтому в большинстве рассматриваемых случаев мы будем приближенно принимать

$$E_a - E_b \ll kT. \quad (2.138)$$

Этот случай называют «высокотемпературным приближением». Из соотношений (2.128) и (2.138) получим

$$\begin{aligned} p(E_b) - p(E_a) &= \frac{e^{-E_a/kT} [e^{(E_a - E_b)/kT} - 1]}{Z} = \\ &= \frac{e^{-E_a/kT}}{Z} \left(\frac{E_a - E_b}{kT} \right). \end{aligned} \quad (2.139)$$

Подставляя выражение (2.139) в (2.135) и учитывая равенство $E_a - E_b = \hbar\omega$, обусловленное присутствием δ -функций, находим

$$\chi''(\omega) = \frac{\hbar\omega\pi}{kTZ} \sum_{E_a, E_b} e^{-E_a/kT} |(a|\mu_x|b)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega). \quad (2.140)$$

Часто используют другое выражение для $\chi''(\omega)$. Например, оно лежит в основе теории двигательного сужения Андерсона [36]. Мы рассмотрим его в приложении Б, так как строгое рассмотрение требует знания некоторого материала, изложенного в гл. 3 и 5

Важно обсудить роль множителя $e^{-E_a/kT}$. Известно, например, что в воде линия поглощения протонов существенно изменяется при изменении температуры. Для достаточно хорошо охлажденного льда ширина резонансной линии равна нескольким килогерцам, в то время как для резонанса протонов в воде она равна примерно 1 гц. Очевидно, это изменение связано только с изменением подвижности молекул H_2O при переходе из твердого состояния в жидкое. Отсюда следует, что пространственные координаты протонов играют важную роль при резонансе. Формально это обстоятельство можно учесть, включая в гамильтониан наряду с энергиями спинов кинетическую и потенциальную энергии атомов. Тогда величины E_a и E_b будут содержать вклады как от спиновых, так и от пространственных степеней свободы. Одни состояния $|a\rangle$ будут соответствовать твердому состоянию, а другие — жидкому. Множитель $e^{-E_a/kT}$ фиксирует тип «решеточных» волновых функций или соответствующих им состояний, осуществляющихся при данной температуре. Иначе говоря, он определяет, в какой фазе: жидкой, твердой или газообразной, находятся молекулы воды. Обычно в выражении для χ'' экспоненциальный множитель опускают, но состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ должны быть выбраны тогда таким образом, чтобы они соответствовали рассматриваемому состоянию вещества. Такой прием применен в классических работах Гутковского и Пейка, в которых они исследовали влияние заторможенных молекулярных движений на ширину резонанса.

Вычисление χ'' по формуле (2.140) требует знания волновых функций и уровней энергии системы. Как мы увидим ниже, такая информация имеется лишь в редких случаях. Однако формула (2.140) позволяет рассчитывать так называемые моменты линий поглощения. Из этой формулы видно также, что частоты, при которых наблюдается сильное поглощение, должны соответствовать переходам между состояниями, для которых матричные элементы магнитного момента велики.

Глава 3

МАГНИТНОЕ ДИПОЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ В ЖЕСТКОЙ РЕШЕТКЕ

§ 1. Введение

Уширение резонансных линий обусловлено целым рядом физических причин. Самой простой из них является неоднородность приложенного постоянного магнитного поля. В обычных магнитах, создающих магнитные поля $\sim 10^4$ гс, отклонение магнитного поля от среднего значения составляет несколько десятых гаусса; при помощи специальных сложных приспособлений это значение может быть снижено до нескольких миллигаусс. Однородность поля в пределах магнитного образца зависит от размеров образца. Обычно используются образцы, объемы которых лежат в пределах от $0,1 \text{ см}^3$ до нескольких кубических сантиметров. Применение полей очень высокой однородности налагает, конечно, жесткие ограничения на стабильность частоты генератора, создающего переменное магнитное поле. Мы не будем рассматривать здесь детали такого рода, хотя они и важны с технической точки зрения.

Для ядер, обладающих электрическими квадрупольными моментами, может наблюдаться несколько резонансных линий. Появление таких линий связано со взаимодействием ядерного квадрупольного момента с электрическим полем кристалла. Это приводит к существенному уширению резонансных линий. Установление равновесных значений населенностей зеемановских уровней системы связано с переходами между этими уровнями под влиянием спин-решеточного взаимодействия. Благодаря таким переходам время жизни системы на каком-либо одном уровне будет ограничено, что приводит к дополнительному уширению линии на величину \hbar/T_1 в энергетических единицах.

В этой главе мы пренебрежем всеми перечисленными выше эффектами и сосредоточим внимание на механизме уширения резонансных линий, связанном с диполь-дипольным взаимодействием между магнитными моментами различных ядер. Такое пренебрежение во многих случаях вполне допустимо. В частности, оно вполне оправдано в тех случаях, когда спины отдельных ядер равны $1/2$ (в этом случае квадрупольные моменты ядер равны нулю), а время спин-решеточной релаксации достаточно велико.

Вклад диполь-дипольных взаимодействий в ширину резонансных линий легко оценить по порядку величины. Если расстояние между соседними ядрами, обладающими магнитными моментами μ , равно r , то каждое ядро будет создавать в точке, где находится соседнее ядро, магнитное поле $H_{\text{лок}}$, по порядку величины равное

$$H_{\text{лок}} = \frac{\mu}{r^3}. \quad (3.1)$$

Если принять, что $r = 2 \text{ \AA}$ и $\mu = 10^{-23} \text{ эрг/гс}$ (10^{-3} магнетона Бора), то $H_{\text{лок}} \approx 1 \text{ гс}$. Так как это поле может иметь различную ориентацию относительно постоянного поля H_0 , резонансные частоты отдельных ядер будут распределены в области шириной примерно 1 гс. В этой же области будет наблюдаться резонансное поглощение энергии. Из этих рассуждений следует, что ширина резонансной линии не зависит от H_0 . Этот вывод согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании магнитного резонанса в полях $\sim 10^4 \text{ гс}$. Поскольку ширина линии значительно превышает степень неоднородности магнитного поля, при анализе формы линии можно не учитывать поправки, связанные с техникой наблюдения резонанса.

§ 2. Основное взаимодействие

Классическое выражение для энергии взаимодействия двух магнитных моментов μ_1 и μ_2 имеет вид

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{r^5}, \quad (3.2)$$

где r — радиус-вектор, проведенный от μ_1 к μ_2 . (Выражение не изменится, если вектор r заменить вектором, проведенным от μ_2 к μ_1 .) Для получения квантовомеханического гамильтониана взаимодействия необходимо подставить в (3.2) вместо векторов μ_1 и μ_2 соответствующие операторы

$$\mu_1 = \gamma_1 \hbar I_1, \quad \mu_2 = \gamma_2 \hbar I_2. \quad (3.3)$$

Здесь мы предполагаем, что как спины, так и гиромангнитные отношения ядер могут быть различными. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия для N спинов будет иметь вид

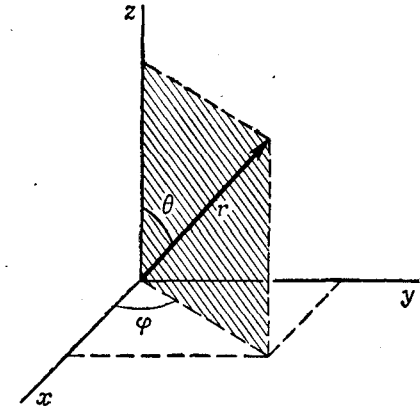
$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\frac{\mu_j \cdot \mu_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mu_j \cdot r_{jk})(\mu_k \cdot r_{jk})}{r_{jk}^5} \right], \quad (3.4)$$

где множитель $1/2$ введен потому, что при суммировании по j и k каждая пара спинов считается дважды; члены с $j=k$, конечно, не входят в гамильтониан,

Выражая операторы μ_1 и μ_2 через их компоненты и опуская индексы у r , получаем из общего выражения (3.2), что гамильтониан содержит члены типа

$$\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 I_{1x} I_{2x} \frac{1}{r^3}, \quad \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 I_{1x} I_{2y} \frac{xy}{r^5}. \quad (3.5)$$

Выражая I_{1x} и I_{1y} через понижающий и повышающий операторы I_1^+ и I_1^- и записывая x, y, z в сферической системе



Фиг. 20. Связь между прямоугольными координатами x, y, z (характеризующими положение ядра 2 относительно ядра 1) и сферическими координатами r, θ, φ .

координат r, θ, φ (фиг. 20), запишем гамильтониан в более удобной для вычисления матричных элементов форме

$$\mathcal{H}_d = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} [A + B + C + D + E + F], \quad (3.6)$$

где

$$\begin{aligned} A &= I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta), \\ B &= -\frac{1}{4} [I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+] (1 - 3 \cos^2 \theta), \\ C &= -\frac{3}{2} [I_1^+ I_{2z} + I_{1z} I_2^+] \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}, \\ D &= -\frac{3}{2} [I_1^- I_{2z} + I_{1z} I_2^-] \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}, \\ E &= -\frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}, \\ F &= -\frac{3}{4} I_1^- I_2^- \sin^2 \theta e^{2i\varphi}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

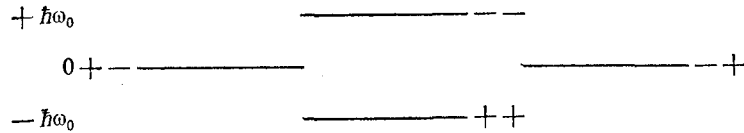
Как было показано выше, величина $(\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2)/r^3$ представляет собой энергию взаимодействия магнитного момента ядра с по-

лем, равным примерно 1 гс , в то время как зеемановский гамильтониан ($\mathcal{H}_Z = -\gamma_1 \hbar H_0 I_{1z} - \gamma_2 \hbar H_0 I_{2z}$) представляет собой энергию взаимодействия того же момента с полем, равным 10^4 гс . Поэтому можно сначала решить задачу с зеемановским гамильтонианом, а затем учесть дипольный член как малое возмущение. (Для двух спинов, каждый из которых равен $1/2$, задачу можно решить точно.)

Для выяснения роли различных членов A , B , C и др. рассмотрим простой случай, когда оба магнитных момента одинаковы и оба спина равны $1/2$. Зеемановские уровни и соответствующие им волновые функции полностью определяются заданием квантовых чисел m_1 и m_2 , представляющих собой собственные значения операторов I_{1z} и I_{2z} . Зеемановская энергия равна

$$E_Z = -\gamma \hbar H_0 m_1 - \gamma \hbar H_0 m_2. \quad (3.8)$$

Определяемые этим выражением уровни энергии изображены на фиг. 21. Введем сокращенное обозначение состояний. Например, состояние с $m_1 = +1/2$ и $m_2 = -1/2$ будем обозначать символами $(+ -)$. Состояния $|+ -)$ и $| - +)$ вырождены, так как

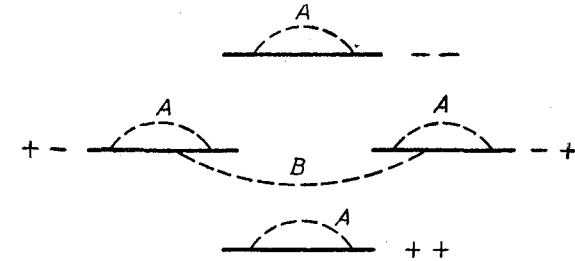


Фиг. 21. Уровни энергии двух одинаковых спинов.

для обоих состояний $E_Z = 0$. Зеемановские энергии для состояний $|+ +)$ и $| - -)$ равны $-\hbar\omega_0$ и $+\hbar\omega_0$ соответственно, где $\omega_0 = \gamma H_0$. Выясним теперь, какие пары состояний связываются различными членами выражения для диполь-дипольного взаимодействия. Пропорциональный $I_{1z}I_{2z}$ оператор A , очевидно, диагонален. Он связывает $|m_1 m_2)$ с $|m_1 m_2)$. В противоположность этому оператор B , пропорциональный $I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+$, связывает состояние $|m_1 m_2)$ только с состояниями $|m_1 + 1, m_2 - 1)$ или $|m_1 - 1, m_2 + 1)$. Иначе говоря, оператор B одновременно переворачивает в разные стороны оба спина. Поэтому B связывает только состояния $|+ -)$ и $| - +)$. Связь между состояниями, обусловленная операторами A и B , показана схематически на фиг. 22.

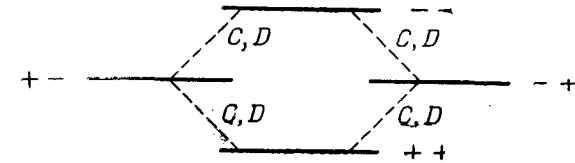
Заметим, что оператор B не имеет отличных от нуля диагональных матричных элементов в представлении $m_1 m_2$, но он имеет отличные от нуля недиагональные матричные элементы между двумя вырожденными состояниями. Это означает, что

состояния $|+ -)$ и $| - +)$ не являются правильными волновыми функциями в нулевом порядке теории возмущений. Поэтому оператор B играет важную роль при определении правильных



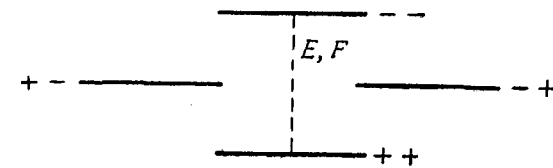
Фиг. 22. Связь между состояниями, обусловленная операторами A и B . Пунктирные линии проведены между связанными состояниями.

функций нулевого порядка теории возмущений. Если в качестве базисных функций выбрать правильные функции, то оператор B в этом представлении будет диагональным. Ниже мы вернемся к этому вопросу.



Фиг. 23. Состояния, связанные взаимодействиями C и D .

Каждый из операторов C и D переворачивает только по одному спину. Поэтому они связывают состояния, изображенные



Фиг. 24. Состояния, связанные взаимодействиями E и F .

на фиг. 23, которые отличаются по энергии на величину $\hbar\omega_0$. Наконец, операторы E и F переворачивают по два спина сразу вверх или вниз; они связывают состояния, отличающиеся по энергии на величину $2\hbar\omega_0$ (фиг. 24).

Таким образом, операторы C , D , E и F являются недиагональными. Они приводят к появлению слабой примеси целого ряда функций нулевого порядка теории возмущений в точных волновых функциях. Степень примешивания можно определить при помощи формул первого порядка теории возмущений. Выражение, определяющее волновую функцию в первом порядке теории возмущений, имеет вид

$$u_n = u_n^0 + \sum_{n'} \frac{(n' | \mathcal{H}_{\text{возм}} | n)}{E_n - E_{n'}} u_{n'}^0, \quad (3.9)$$

где u_n — исправленная волновая функция, u_n^0 — волновая функция нулевого порядка теории возмущений, соответствующая энергии E_n , $\mathcal{H}_{\text{возм}}$ — оператор возмущения, $(n' | \mathcal{H}_{\text{возм}} | n)$ — матричные элементы переходов между невозмущенными состояниями u_n^0 и $u_{n'}^0$.

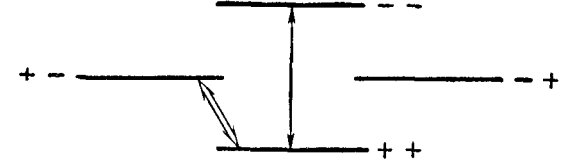
Из выражения (3.9) видно, что состояние $|++\rangle$ имеет малую примесь состояний $|+-\rangle$, $|-\rangle$ и $|--\rangle$. Степень примешивания определяется величинами $(n' | \mathcal{H}_{\text{возм}} | n)$ и $E_n - E_{n'}$. Первая величина равна произведению $\gamma^2 \hbar^2 / r^3$ на спиновый матричный элемент. Поскольку спиновый матричный элемент по порядку величины всегда равен единице, а $H_{\text{лок}} = \gamma \hbar / r^3$, то $(n' | \mathcal{H}_{\text{возм}} | n) \approx \gamma \hbar H_{\text{лок}}$. С другой стороны, $E_n - E_{n'} = \hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0$. Поэтому

$$\left| \frac{(n' | \mathcal{H}_{\text{возм}} | n)}{E_n - E_{n'}} \right| \approx \frac{H_{\text{лок}}}{H_0} \sim 10^{-4}, \quad (3.10)$$

что соответствует очень малой степени примешивания. Конечно, такое примешивание состояний приводит к появлению поправок к уровням энергии лишь во втором порядке теории возмущений. Однако более важен другой эффект: при перемешивании состояний переменное поле будет возбуждать такие переходы, которые без перемешивания запрещены. Так, например, переходы между состояниями $|++\rangle$ и $|--\rangle$, которые запрещены для чистых состояний, будут происходить за счет того, что исправленные волновые функции этих состояний содержат примеси состояний $|+-\rangle$ и $|-\rangle$ (фиг. 25).

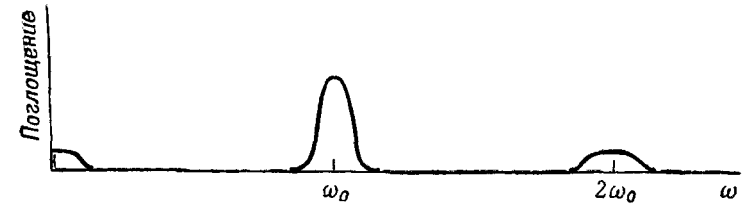
Матричный элемент этого перехода в $H_{\text{лок}}/H_0$ раз меньше матричного элемента нормального перехода, а поглощение, соответствующее этому переходу, пропорциональное квадрату матричного элемента, в $(H_{\text{лок}}/H_0)^2$ раз слабее поглощения, связанного с нормальными переходами. Этот переход происходит на частоте $\omega = 2\omega_0$. Вследствие перемешивания состояний могут происходить также переходы на частоте, близкой к $\omega = 0$. [На самом деле такие переходы запрещены для двухспиновой системы, каж-

дый спин которой равен $1/2$, так как ее волновые функции при $M = m_1 + m_2 = 0$ обладают различной симметрией по отношению к перестановке индексов частиц (синглетное и триплетное состояния), а оператор возмущения симметричен по отношению к такой перестановке. В системе, содержащей более двух одинаковых спинов, такие переходы разрешены.]



Фиг. 25. Сильный переход (обозначен двойной стрелкой) и переход, соответствующий матричному элементу, отличному от нуля вследствие дипольного примешивания.

Таким образом, полный эффект от членов C , D , E и F заключается в появлении поглощения вблизи частот 0 и $2\omega_0$, показанного на фиг. 26. Дополнительные пики при $\omega = 0$ и $\omega = 2\omega_0$ очень слабы и ими можно пренебречь в нашем рассмотрении.



Фиг. 26. Зависимость поглощения от частоты.

Три пика поглощения имеют ширину $\sim \gamma H_{\text{лок}}$, но интенсивность пиков при частотах 0 и $2\omega_0$ в $(H_{\text{лок}}/H_0)^2$ раз меньше интенсивности пика при частоте ω_0 .

Поэтому с хорошей степенью точности операторы C , D , E и F можно исключить из гамильтониана. Ниже мы увидим, что в некоторых расчетах присутствие членов C , D , E и F приводит к ошибочным результатам. Сумму оставшихся членов $A+B$ обозначим через \mathcal{H}_d^0 :

$$\mathcal{H}_d^0 = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) (3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2). \quad (3.11)$$

Упрощенный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_k (-\gamma \hbar H_0 I_{zk}) + \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j,k} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})}{r_{jk}^3} (3I_{jz}I_{kz} - \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k). \quad (3.12)$$

Операторы \mathcal{H}_Z и \mathcal{H}_d^0 коммутируют друг с другом. В этом можно убедиться, рассматривая гамильтониан для двух спинов. Очевидно, $I_z = I_{1z} + I_{2z}$ коммутирует с $3I_{1z}I_{2z}$. Оператор I_z коммутирует также с оператором $(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2$, поскольку оператор $\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{I}$ представляет собой оператор полного момента количества движения (любая компонента полного момента количества движения коммутирует с квадратом полного момента количества движения). Выписывая оператор $\mathbf{I}^2 = (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2$ в виде

$$\mathbf{I}^2 = \mathbf{I}_1^2 + \mathbf{I}_2^2 + 2\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2, \quad (3.13)$$

мы видим, что оператор $I_{1z} + I_{2z}$ коммутирует с левой частью и двумя первыми членами правой части этого равенства. Следовательно, он должен коммутировать и с $\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$.

Если два оператора коммутируют, то для них можно выбрать систему таких собственных функций, которые будут собственными функциями каждого из операторов. Обозначим индексом α собственные функции и собственные значения оператора \mathcal{H}_d^0 . Тогда можно написать

$$\mathcal{H}_d^0 u_\alpha = E_\alpha u_\alpha, \quad \mathcal{H}_Z u_M = -(\gamma \hbar H_0 M) u_M, \quad (3.14)$$

или

$$(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d^0) |M\alpha\rangle = (-\gamma \hbar H_0 M + E_\alpha) |M\alpha\rangle. \quad (3.15)$$

Определяемые этими равенствами квантовые числа будут полезны в дальнейшем. К сожалению, мы знаем лишь, что квантовые числа α существуют; сами квантовые числа и соответствующие им собственные функции нам не известны. Если бы оператор \mathcal{H}_d^0 содержал только члены вида $I_{1z}I_{2z}$, то задачу о вычислении формы резонансной линии можно было бы решить точно. Ее можно было бы решить точно и в том случае, если бы оператор \mathcal{H}_d^0 включал в себя только члены вида $\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$. Вследствие некоммутативности операторов первого и второго вида при одновременном присутствии этих членов в гамильтониане эти решения становятся непригодными. В этом случае для решения задачи приходится пользоваться методом моментов, разработанным Ван-Флеком. Этот метод позволяет вычислять различные характеристики резонансных линий в тех случаях, когда собственные волновые функции и собственные значения неизвестны.

§ 3. Метод моментов ¹⁾

Прежде чем начинать изложение метода моментов, рассмотрим полученное выше выражение для $\chi''(\omega)$:

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{kT Z} \sum_{a, b} e^{-E_a/kT} | \langle a | \mu_x | b \rangle |^2 \delta(E_a - E_b - \hbar \omega). \quad (3.16)$$

¹⁾ См. литературу в разделе «Второй момент» библиографии.

Переменные решетки мы будем рассматривать как параметры, поэтому единственными переменными в рассматриваемой задаче будут переменные спинов. Иначе говоря, квантовые числа a и b относятся к спинам. Следовательно, можно положить $E_a \ll kT$ и заменить экспоненту единицей.

Доказательство правильности этого предположения требует дополнительного рассмотрения, поскольку величины E_a представляют собой уровни энергии гамильтониана для N спинов. Если оставить в гамильтониане только зеемановский член и считать спины всех ядер равными $1/2$, то энергия отдельного спина будет равна $\pm \gamma_n \hbar H_0/2$, а энергия E_a будет лежать в области, ограниченной значениями $\pm N \gamma_n \hbar H_0/2$. Поскольку величина N может быть очень большой, могут быть такие значения E_a , для которых условие $|E_a| \ll kT$ не выполняется. Самое большое значение энергии, соответствующее параллельной ориентации всех спинов, равно $N \gamma_n \hbar H_0/2$. Ближайшее к нему значение энергии $(N-2) \gamma_n \hbar H_0/2$ соответствует состоянию, получающемуся в результате переворачивания одного спина в рассмотренной выше конфигурации. Такое состояние можно получить, переворачивая любой из N спинов, поэтому оно будет N -кратно вырождено. Можно ожидать, что распределение состояний по энергии будет описываться гауссовой функцией распределения. В этом случае среднее значение E_a будет равно по порядку величины $\sqrt{N} \gamma_n \hbar H_0/2$. Это значение существенно больше зеемановской энергии отдельного спина. Известно, однако, что резонансные частоты поглощения получаются с высокой точностью при рассмотрении зеемановских уровней отдельного спина. Можно ожидать поэтому, что появление множителя \sqrt{N} в неравенстве, определяющем справедливость высокотемпературного приближения, ошибочно. Это доказывается в приложении Д, где в качестве условия применимости высокотемпературного приближения получено неравенство $\gamma \hbar H_0 I \ll kT$.

В этом приближении форма линии определяется множителем ω и функцией $f(\omega)$, определяемой выражением

$$f(\omega) = \sum_{a, b} | \langle a | \mu_x | b \rangle |^2 \delta(E_a - E_b - \hbar \omega). \quad (3.17)$$

На практике экспериментальное измерение величины $\chi''(\omega)$ позволяет определять функцию $f(\omega)$ из (3.16) и, наоборот, теоретическое вычисление функции $f(\omega)$ дает возможность определить $\chi''(\omega)$. Рассмотрим функцию $f(\omega)$. Отметим, что функция $f(\omega)$ является четной функцией частоты ω , поскольку функция $\chi''(\omega)$ представляет собой нечетную функцию частоты ω . [Этот факт становится очевидным также при точном исследовании

функции $f(\omega)$.] Определим теперь n -е моменты функции $f(\omega)$ выражениями

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} \quad (3.18)$$

и

$$\langle \Delta \omega^n \rangle = \frac{\int_0^\infty (\omega - \langle \omega \rangle)^n f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega}. \quad (3.19)$$

Выражение (3.19) для $n=2$ называется вторым моментом. Очевидно, $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ по порядку величины равен квадрату ширины линии, так что

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle \approx (\gamma H_{\text{лок}})^2. \quad (3.20)$$

Определяемые выражениями (3.18) и (3.19) моменты тесно связаны друг с другом. Эту связь в случае $n=2$ можно установить следующим образом. Выписывая $(\omega - \langle \omega \rangle)^2 = \omega^2 - 2\omega \langle \omega \rangle + \langle \omega \rangle^2$ и учитывая (3.18) и (3.19), получаем

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2. \quad (3.21)$$

Очевидно, величину $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ можно рассчитывать либо непосредственно, либо выражать ее через предварительно вычисленные значения $\langle \omega^2 \rangle$ и $\langle \omega \rangle$. Мы воспользуемся последним способом.

В качестве иллюстрации общего метода рассчитаем сначала интеграл $\int_0^\infty f(\omega) d\omega$, пропорциональный площади, ограниченной кривой поглощения. Затем мы вычислим величины $\langle \omega \rangle$ и $\langle \Delta \omega^2 \rangle$. Поскольку функция $f(\omega)$ является четной функцией,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty f(\omega) d\omega &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega = \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a,b} (a | \mu_x | b) (b | \mu_x | a) \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Вследствие наличия δ -функции в подынтегральном выражении этот интеграл отличен от нуля только в том случае, когда $\hbar\omega = E_a - E_b$. Но для любой пары состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$ имеется некоторое значение ω в области между $-\infty$ и $+\infty$, которое удовлетворяет условию $\hbar\omega = E_a - E_b$. (Отметим, что при интегрировании от 0 до ∞ в интеграл не давали бы вклада состояния, для которых величина $E_a - E_b$ отрицательна. По этой причине область интегрирования была распространена на всю область изменения частоты от $-\infty$ до $+\infty$.) Заменяя переменную интегрирования ω на $\hbar\omega$, получаем

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \sum_{a,b} (a | \mu_x | b) (b | \mu_x | a). \quad (3.23a)$$

Применяя основную теорему квантовой механики

$$\sum_{\beta'} (\beta | A | \beta') (\beta' | B | \beta'') = (\beta | AB | \beta''), \quad (3.23b)$$

справедливую для произвольных операторов A и B и для любого полного набора функций $|\beta'\rangle$, находим

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \sum_a (a | \mu_x^2 | a) = \frac{1}{2\hbar} \text{Sp } \mu_x^2. \quad (3.24)$$

Здесь символ Sp означает след, или сумму диагональных матричных элементов. Другая важная теорема утверждает, что при замене полного набора ортогональных функций $|\beta\rangle$ другим полным набором функций $|\xi\rangle$ [функции $|\beta\rangle$ могут быть представлены в виде линейных комбинаций функций $|\xi\rangle$] величина следа не меняется. Поэтому для вычисления следа можно пользоваться любым полным набором функций. Выберем в качестве такого набора произведения N собственных функций отдельных спинов, собственные квантовые числа которых равны $m_1, m_2, m_3, \dots, m_N$. Тогда

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots} (m_1 m_2 m_3 \dots | \mu_x^2 | m_1 m_2 m_3 \dots). \quad (3.25)$$

Отсюда при учете равенства $\mu_x = \sum_j \mu_{xj}$ находим

$$\mu_x^2 = \sum_{j,k} \mu_{xj} \mu_{xk}. \quad (3.26)$$

В этом выражении содержатся члены двух типов с $j \neq k$ и с $j = k$. Рассмотрим сначала члены первого типа. Положим

$j=1, k=2$. Фиксируя значения m_2, m_3, m_4, \dots , получаем

$$(m_1 m_2 m_3 \dots | \mu_{1x} \mu_{2x} | m_1 m_2 \dots) = (m_1 | \mu_{1x} | m_1) (m_2 | \mu_{2x} | m_2), \quad (3.27)$$

или после суммирования по m_1

$$\left[\sum_{m_1} (m_1 | \mu_{1x} | m_1) \right] (m_2 | \mu_{2x} | m_2). \quad (3.28)$$

Но $\sum_{m_1} (m_1 | \mu_{1x} | m_1) = 0$. В этом можно убедиться, если заметить, что функции $|m_1\rangle$ являются собственными функциями оператора I_{1z} , а диагональные матричные элементы операторов I_{1x} и μ_{1x} , вычисленные с этими волновыми функциями, равны нулю. В противоположность такому выбору в качестве собственных значений m_1 можно было бы выбрать собственные значения операторов I_{1x} . Но тогда каждому значению $+m$ будет соответствовать точно такое же отрицательное значение, что дает

$$\sum_{m_1} (m_1 | \mu_{1x} | m_1) = \gamma \hbar \sum_{m_1} (m_1 | I_{1x} | m_1) = 0. \quad (3.29)$$

Таким образом, вклад от членов с $j \neq k$ будет равен нулю. Для членов с $j=k$, полагая $j=1$, находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar} \sum_{m_1, m_2 \dots} (m_1 m_2 \dots | \mu_{1x}^2 | m_1 m_2 \dots) = \\ = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2\hbar} \sum_{m_1, m_2 \dots} (m_1 m_2 \dots | I_{1x}^2 | m_1 m_2 \dots). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Входящий в это выражение матричный элемент не зависит от m_2, m_3 и т. д. Поэтому сумма будет состоять из множества одинаковых слагаемых. Так как имеется $(2I+1)$ квантовых чисел m_2 , $(2I+1)$ квантовых чисел m_3 и т. д., то матрица, матричные элементы которой зависят от m_1 , будет встречаться при суммировании $(2I+1)^{N-1}$ раз. С другой стороны, учитывая, что символ $\text{Sp}_1 \mu_{1x}^2 = \text{Sp}_1 \mu_{1y}^2$. Это равенство легко проверить непосредственным вычислением. С помощью собственных функций оператора I_{1x} находим

$$\text{Sp}_1 \mu_{1x}^2 = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{m=-I}^{+I} m^2. \quad (3.31a)$$

Применяя собственные функции оператора I_{1y} , можно найти аналогично

$$\text{Sp}_1 \mu_{1y}^2 = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{m=-I}^{+I} m^2. \quad (3.31b)$$

Следовательно,

$$\text{Sp}_1 \mu_{1x}^2 = \text{Sp}_1 \mu_{1y}^2 = \text{Sp}_1 \mu_{1z}^2 = \frac{1}{3} \text{Sp}_1 \mu_1^2. \quad (3.31в)$$

Оператор μ_1^2 имеет $(2I+1)$ диагональный матричный элемент, каждый из которых равен $\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)$. Поэтому

$$\text{Sp}_1 \mu_{1x}^2 = \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3} (2I+1).$$

Учитывая, что имеется N одинаковых членов с $j=k$, получаем наконец

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \gamma^2 \hbar^2 \frac{I(I+1)}{3} N (2I+1)^N. \quad (3.32)$$

Вычислим теперь изменение средней частоты линии поглощения $\langle \omega \rangle$, обусловленное дипольным взаимодействием. Существование такого сдвига средней частоты предполагает, что создаваемые соседними магнитными моментами локальные магнитные поля направлены преимущественно параллельно приложенному полю. Этот эффект связан с лоренцевым локальным полем ΔH , которое должно быть равно по порядку величины $\chi_n H_0$, где χ_n — статическая магнитная восприимчивость ядер. Величину χ_n можно определить по формуле Ланжевена—Дебая

$$\chi_n = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT},$$

где N — число ядер в единице объема. Если расстояние между ближайшими ядрами равно a , то $N \approx 1/a^3$. Следовательно,

$$\Delta H \approx \frac{\gamma \hbar}{a^3} \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \approx H_{\text{лок}} \frac{\gamma \hbar H_0}{kT}.$$

Этой величиной в большинстве случаев можно пренебречь, так как она очень мала по сравнению с шириной линии $H_{\text{лок}}$ вследствие того, что зеемановская энергия ядра $\gamma \hbar H_0$ во много раз меньше величины kT . Физический смысл полученного выражения для ΔH состоит в том, что магнитные моменты соседних ядер, хотя и в слабой степени, но все же ориентируются преимущественно параллельно постоянному полю, входящему в аргумент больцмановского множителя ($\gamma \hbar H_0/kT$). Среднее значение $H_{\text{лок}}$ отличается от нуля на величину $\gamma \hbar H_0/kT$. Вычисленные с помощью равенства (3.17) величины ΔH и $\langle \omega \rangle$ должны равняться 0 и ω_0 соответственно, поскольку (3.17) соответствует случаю бесконечно большой температуры.

Строгое вычисление средней частоты, или первого момента

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \omega f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega},$$

представляет собой более сложную задачу, чем вычисление интеграла $\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega$. В (3.22) удобно было перейти к интегрированию от $-\infty$ до $+\infty$. После такого изменения пределов интегрирования каждой паре уровней энергии всегда можно было сопоставить такое значение частоты ω , что равенство $E_a - E_b = \hbar\omega$ выполнялось как для положительных, так и для отрицательных значений $E_a - E_b$. В выражении для величины $\langle \omega \rangle$ такого преобразования сделать нельзя, так как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \omega f(\omega) d\omega = 0 \quad (3.33)$$

вследствие нечетности подынтегральной функции. Поэтому мы вынуждены вычислять $\int_0^{\infty} \omega f(\omega) d\omega$:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \omega f(\omega) d\omega &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{a,b} \int_0^{\infty} (a|\mu_x|b)(b|\mu_x|a)(\hbar\omega)\delta(E_a - E_b - \hbar\omega)d(\hbar\omega) = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{E_a > E_b} (a|\mu_x|b)(b|\mu_x|a)(E_a - E_b). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Как было отмечено выше, энергии E_a и E_b равны суммам зеемановских и дипольных вкладов $(-\gamma\hbar H_0 M + E_a)$. Предположим, что при приводящих к поглощению переходах изменение дипольной энергии всегда много меньше изменения зеемановской энергии, соответствующего поглощению на частоте, равной примерно ω_0 (это следует из проведенного выше анализа различных членов A, B, \dots, F). Поскольку $E_a > E_b$, мы можем написать

$$\begin{aligned} E_a &= -\gamma\hbar H_0 M + E_a, \\ E_b &= -\gamma\hbar H_0 (M+1) + E_{a'}, \\ E_a - E_b &= \hbar\omega_0 + E_a - E_{a'}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

С помощью этих соотношений перепишем равенство (3.34) в виде

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \omega f(\omega) d\omega &= \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{M, a, a'} (M\alpha|\mu_x|M+1\alpha')(M+1\alpha'|\mu_x|M\alpha)(\hbar\omega_0 + E_a - E_{a'}). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Рассмотрим сначала в этом выражении член, пропорциональный $\hbar\omega_0$:

$$\frac{\hbar\omega_0}{\hbar^2} \sum_{M, a, a'} (M\alpha|\mu_x|M+1\alpha')(M+1\alpha'|\mu_x|M\alpha). \quad (3.37)$$

Это выражение можно было бы записать в виде следа, если бы не была фиксирована величина $M+1$. От этого ограничения можно избавиться, если воспользоваться свойствами повышающих и понижающих операторов и учесть равенство

$$\mu_x = \frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-). \quad (3.38)$$

Тогда

$$(M+1\alpha'|\mu_x|M\alpha) = \frac{1}{2}(M+1\alpha'|\mu^+|M\alpha).$$

Поскольку оператор μ^+ , связывающий состояния M' и M , имеет отличные от нуля матричные элементы $(M'\alpha'|\mu^+|M\alpha)$ только для переходов, при которых выполняется условие $M' = M+1$, выражение (3.37) можно записать в форме, где суммирование проводится по *всем* значениям величины M' :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar\omega_0}{4\hbar^2} \sum_{M, M', a, a'} (M\alpha|\mu^-|M'\alpha')(M'\alpha'|\mu^+|M\alpha) &= \\ &= \frac{\omega_0}{4\hbar} \text{Sp } \mu^- \mu^+ = \frac{\omega_0}{4\hbar} \text{Sp } [(\mu_x - i\mu_y)(\mu_x + i\mu_y)] = \\ &= \frac{\omega_0}{4\hbar} \text{Sp } [\mu_x^2 + \mu_y^2 + i(\mu_x\mu_y - \mu_y\mu_x)] = \frac{\omega_0}{2\hbar} \text{Sp } \mu_x^2. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Здесь мы воспользовались равенствами $\text{Sp } \mu_x^2 = \text{Sp } \mu_y^2$ и

$$\text{Sp } (\mu_x\mu_y - \mu_y\mu_x) = \gamma^2\hbar^2 \text{Sp } (I_x I_y - I_y I_x) = \gamma^2\hbar^2 i \text{Sp } I_z = 0. \quad (3.40)$$

До сих пор рассматривался только член в (3.36), пропорциональный $\hbar\omega_0$. Легко рассмотреть член этого равенства,

пропорциональный $E_\alpha - E_{\alpha'}$. Известно, что $\mathcal{H}_d^0 |M\alpha'\rangle = E_{\alpha'} |M\alpha'\rangle$. Поэтому для произвольного оператора P справедливо равенство

$$\begin{aligned} (M'\alpha' | P \mathcal{H}_d^0 | M\alpha) &= \int u_{M'\alpha'}^* P \mathcal{H}_d^0 u_{M\alpha} d\tau = \\ &= \int u_{M'\alpha'}^* P E_\alpha u_{M\alpha} d\tau = E_\alpha (M'\alpha' | P | M\alpha). \end{aligned} \quad (3.41)$$

При учете эрмитовости оператора \mathcal{H}_d^0 находим далее

$$\begin{aligned} (M'\alpha' | \mathcal{H}_d^0 P | M\alpha) &= \int u_{M'\alpha'}^* \mathcal{H}_d^0 P u_{M\alpha} d\tau = \int (\mathcal{H}_d^0 u_{M'\alpha'})^* P u_{M\alpha} d\tau = \\ &= E_{\alpha'} \int u_{M'\alpha'}^* P u_{M\alpha} d\tau = E_{\alpha'} (M'\alpha' | P | M\alpha). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{M, M' \\ \alpha, \alpha'}} (M\alpha | \mu^- | M'\alpha') (M'\alpha' | \mu^+ | M\alpha) (E_\alpha - E_{\alpha'}) &= \\ = \sum_{\substack{M, M' \\ \alpha, \alpha'}} (M\alpha | [\mathcal{H}_d^0, \mu^-] | M'\alpha') (M'\alpha' | \mu^+ | M\alpha) &= \text{Sp} ([\mathcal{H}_d^0, \mu^-] \mu^+). \end{aligned} \quad (3.43)$$

Детальное вычисление этого следа показывает, что он равен нулю. Поэтому из (3.36), (3.39) и (3.43) получаем

$$\int_0^\infty \omega f(\omega) d\omega = \frac{\omega_0}{2\hbar} \text{Sp} \mu_x^2. \quad (3.44)$$

Но, согласно (3.24),

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = \frac{1}{2\hbar} \text{Sp} \mu_x^2,$$

поэтому

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega} = \omega_0. \quad (3.45)$$

Следовательно, «среднее» значение частоты не изменяется в присутствии дипольного взаимодействия.

Для вычисления упомянутой выше поправки, обусловленной локальным полем, необходимо было бы вернуться к выражению (3.17) и включить в него экспоненциальный множитель,

опущенный при переходе от (3.16) к (3.17). (Необходимость включения такого множителя вытекает из того, что выражение $\Delta H \approx H_{\text{лок}} (\gamma \hbar H_0 / kT)$ зависит от температуры, а в выражение (3.17) температура входит только через экспоненциальный множитель.)

Второй момент $\langle \omega^2 \rangle$ можно вычислить аналогичным образом:

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty \omega^2 f(\omega) d\omega}{\int_0^\infty f(\omega) d\omega}. \quad (3.46)$$

В этом выражении необходимо вычислить только числитель, так как знаменатель уже вычислен выше,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \omega^2 f(\omega) d\omega &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega = \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a, b} \omega^2 (a | \mu_x | b) (b | \mu_x | a) \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) d\omega = \\ &= \frac{1}{2\hbar^3} \sum_{a, b} (E_a - E_b)^2 (a | \mu_x | b) (b | \mu_x | a). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Так же, как это было сделано при выводе равенств (3.42) и (3.43), при учете уравнения $\mathcal{H} |a\rangle = E_a |a\rangle$ находим

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \omega^2 f(\omega) d\omega &= -\frac{1}{2\hbar^3} \sum_{a, b} (a | \mathcal{H} \mu_x - \mu_x \mathcal{H} | b) (b | \mathcal{H} \mu_x - \mu_x \mathcal{H} | a) = \\ &= -\frac{1}{2\hbar^3} \text{Sp} [\mathcal{H}, \mu_x]^2. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Учитывая, что $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_d^0$, получаем далее

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \omega^2 f(\omega) d\omega &= -\frac{1}{2\hbar^3} \text{Sp} [\mathcal{H}_Z, \mu_x]^2 - \frac{2}{2\hbar^3} \text{Sp} [\mathcal{H}_Z, \mu_x] [\mathcal{H}_d^0, \mu_x] - \\ &\quad - \frac{1}{2\hbar^3} \text{Sp} [\mathcal{H}_d^0, \mu_x]^2. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Здесь при преобразовании перекрестных членов, включающих операторы $[\mathcal{H}_Z, \mu_x]$ и $[\mathcal{H}_d^0, \mu_x]$, было использовано справедливое для пары любых операторов A и B равенство

$$\text{Sp} AB = \text{Sp} BA, \quad (3.50)$$

которое легко проверить при помощи (3.23б).

Если исключить из рассмотрения дипольное взаимодействие, то в правой части равенства (3.49) останется только первый член и величина $\langle \omega^2 \rangle$ будет равна ω_0^2 . В этом случае форма линии будет описываться δ -функцией. Точный расчет подтверждает этот вывод. Второй, или «перекрестный» член в правой части (3.49) равен нулю в силу того, что он содержит множитель $\text{Sp} \mu_{1x}$. Последний член в правой части (3.49), деленный на $\int_0^\infty f(\omega) d\omega$, дает

$$\frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left(\frac{1}{N} \right) \sum_{j,k} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}. \quad (3.51)$$

Отсюда с помощью (3.21)

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2$$

и с учетом равенства $\langle \omega \rangle = \omega_0$ получаем

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{j,k} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}. \quad (3.52)$$

Чтобы лучше уяснить себе смысл равенства (3.52), рассмотрим случай, когда спины занимают эквивалентные положения в решетке. В этом случае величина

$$\sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}$$

не зависит от j . Поэтому сумма содержит N эквивалентных сумм, каждая из которых соответствует определенному значению j . Таким образом,

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}. \quad (3.53)$$

Каждый член в этой сумме, очевидно, равен по порядку величины $(\gamma H_{\text{лок}}^k)^2$, где $H_{\text{лок}}^k$ представляет собой локальное поле, создаваемое k -м спином в точке, где находится j -й спин. Важный смысл равенства (3.53) состоит в том, что оно позволяет выяснить точный смысл понятия локального поля, давая возможность сравнивать теоретические значения с экспериментально измеряемыми значениями.

До сих пор вычислялся второй момент для систем, состоящих из одинаковых спинов. Несколько иные результаты получаются в случае, когда в кристалле содержится несколько различных

сортов спинов. Основное отличие этого случая от рассмотренного выше состоит в изменении роли члена типа B в дипольном взаимодействии, связывающего состояния $|+ - \rangle$ и $|- + \rangle$. Если эти состояния вырождены, как это имеет место в случае одинаковых спинов, то оператор B приводит к изменению уровня энергии в первом порядке теории возмущений. Если же состояния не вырождены, то оператор B вызывает лишь сдвиг уровня энергии на величину второго порядка и обуславливает слабые запрещенные переходы. Поэтому в случае неодинаковых спинов оператор B можно исключить¹⁾.

Взаимодействия между одинаковыми и неодинаковыми спинами могут давать сравнимые по величине вклады во второй момент. Эти вклады легко вычислить. Если спины одного сорта обозначить через I , а спины другого сорта через S , то дипольное взаимодействие между одинаковыми спинами можно записать в виде

$$(\mathcal{H}_d^0)_{II} = \frac{1}{4} \gamma_I^2 \hbar^2 \sum_{k,l} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{kl})}{r_{kl}^3} (3I_z k I_{zl} - \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{I}_l). \quad (3.54)$$

В случае одинаковых спинов члены вида $\mathbf{I}_k \cdot \mathbf{I}_l$ не дают вклада во второй момент, так как они коммутируют с μ_x [см. (3.49)]. Гамильтониан, описывающий взаимодействие между неодинаковыми спинами, имеет вид

$$(\mathcal{H}_d^0)_{IS} = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \sum_{k,l} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{kl})}{r_{kl}^3} I_{zk} S_{zl}. \quad (3.55)$$

Выражения (3.54) и (3.55) различаются в основном численными множителями zz -членов, причем в (3.55) подобный множитель в $3/2$ раза меньше, чем в (3.54). В соответствии с этим в выражении для второго момента появляется множитель $4/9$. Окончательно получаем

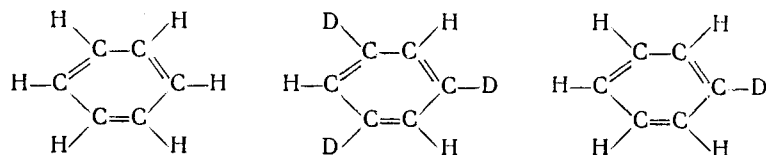
$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{IS} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{j,k} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6}. \quad (3.56)$$

¹⁾ Ван-Флек указал, что отбрасывание этого члена в случае неодинаковых спинов, так же как отбрасывание членов C , D , E и F в случае одинаковых спинов, играет очень важную роль при вычислении второго момента $\langle \Delta \omega^2 \rangle$. Причина заключается в том, что слабые по интенсивности спутники [их интенсивность в $(H_0/H_{\text{лок}})^2$ раз меньше интенсивности основной линии], расположенные на частотах $\omega=0$ и $\omega=2\omega_0$, сдвинуты на ω_0 от центра основной резонансной линии. Второй момент определяет средний квадрат отклонения частоты поглощения от центра основной линии. Поэтому спутники, несмотря на малую интенсивность, могут вносить большой вклад в величину второго момента. Поскольку нас интересует ширина основной линии поглощения, вклад спутников следует исключить. Для этого в гамильтониане необходимо отбросить члены, связанные с спутниками.

Отметим, что в это выражение входит множитель $S(S+1)$, а не $I(I+1)$, входивший в (3.52). Это соответствует тому, что на спины I теперь действует локальное магнитное поле, пропорциональное магнитному моменту $\gamma_S \hbar \sqrt{S(S+1)}$ ядер другого сорта. Полный второй момент резонансной линии получается при суммировании вкладов от одинаковых и неодинаковых спинов.

§ 4. Пример применения вторых моментов

После появления первой работы Пейка и Гутовского было опубликовано много работ, в которых изучались вторые моменты. В качестве очень интересного примера мы опишем исследование, которое провели Эндрю и Идес [6] на твердом бензоле.



Фиг. 27. Три разновидности молекул бензола, исследованные Эндрю и Идесом.

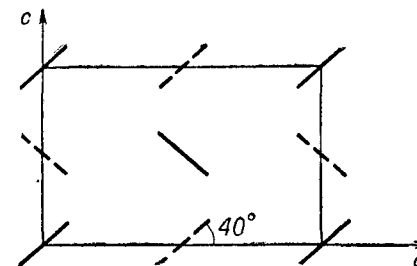
Изучая различные молекулы, получающиеся при замещении водорода дейтерием, они смогли определить расстояние между смежными протонами бензольного кольца и показать, что при температурах выше 90°K молекулы бензола могут относительно свободно вращаться вокруг оси, перпендикулярной плоскости молекулы.

Три типа молекул, изученные Эндрю и Идесом, показаны на фиг. 27. По структуре кристаллы бензола очень похожи на гранцентрированные кубические кристаллы с молекулами бензола в вершинах и центрах граней куба. Ребра элементарной ячейки кристалла взаимно перпендикулярны, но имеют разную длину. Ребра, параллельные осям a , b и c , равны 7,44, 9,65 и 6,81 Å соответственно. Плоскости всех молекул параллельны кристаллической оси b . Если смотреть на кристаллическую решетку в направлении оси b , то расположение молекул будет иметь вид, схематически изображенный на фиг. 28; сплошными линиями обозначены положения молекул, атомы которых расположены в плоскости $y=0$, пунктирными — молекулы, атомы которых лежат над плоскостью $y=0$ на расстоянии $b/2$. (Поскольку изучались поликристаллические образцы, влияние ориентации магнитного поля по отношению к кристаллическим осям не было исследовано.)

Вклад в величину второго момента, очевидно, будут вносить как ядра, расположенные внутри молекулы бензола, так и ядра, расположенные вне молекулы. В принципе, если положения и ориентации всех молекул в кристалле заданы, единственной неизвестной величиной будет расстояние R между соседними протонами бензольного кольца. Замещая протоны дейтерием, Эндрю и Идес смогли экспериментально определить вклады во второй момент от внутренних и внешних ядер в отдельности. В возможности такого определения легко убедиться, если заметить,

Фиг. 28. Элементарная ячейка кристалла бензола.

Сплошными линиями обозначены молекулы, расположенные в плоскости $y=0$; пунктирными — молекулы, расположенные в плоскости $y=b/2$.



что при замещении протона, расположенного в определенном узле решетки кристалла, дейтерием вклад во второй момент от этого узла становится в α раз меньше, причем

$$\alpha = \frac{4 \gamma_D^2 I_D (I_D + 1)}{9 \gamma_P^2 I_P (I_P + 1)}. \quad (3.57)$$

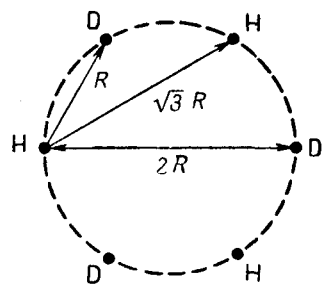
Здесь индексы P и D относятся к протону и дейтерию. Учитывая далее, что $I_D = 1$, $I_P = 1/2$, $(\gamma_D/2\pi) = 6,535 \cdot 10^2$, $(\gamma_P/2\pi) = 42,57 \cdot 10^2$, находим $\alpha = 0,0236$.

Рассмотрим S_1 — вклад во второй момент от ядер, расположенных вне молекулы. Для $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$ в любом узле кристалла с равной вероятностью может находиться как протон, так и дейтрон. Поэтому вклад во второй момент от протонов в этом кристалле уменьшается в 2 раза. Если бы во всех узлах решетки находились атомы дейтерия, то второй момент уменьшился бы в α раз. Однако поскольку в рассматриваемом случае только половина узлов занята атомами дейтерия, вклад от дейтерия будет равен $\alpha S_1/2$. Таким образом, полный вклад во второй момент от внешних ядер будет определяться выражением

$$S'_1 = \frac{S_1}{2} + \frac{\alpha S_1}{2} = \left(\frac{1+\alpha}{2} \right) S_1, \quad (3.58)$$

в котором величина α известна.

Анализ вклада во второй момент от ядер, расположенных внутри молекулы, проводится аналогичным образом. Обозначим через S_2 и S'_2 вклады от внутренних ядер для молекул C_6H_6 и $C_6H_3D_3$ соответственно. Величина S'_2 меньше S_2 , так как в дейтерированном соединении узлы 2, 4 и 6 дают в α раз меньший



Фиг. 29. Положения протонов и дейтронов в молекуле и расстояния между ними.

вклад во второй момент. Обращаясь к фиг. 29 и замечая, что вклад во второй момент зависит от расстояния как $1/r^6$, находим

$$\frac{S'_2}{S_2} = \frac{\alpha \left[2 \times 1 + \left(\frac{1}{2}\right)^6 \right] + 2 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6}{2 + \left(\frac{1}{2}\right)^6 + 2 \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6} = \frac{\left(1 + \frac{1}{128}\right)\alpha + \frac{1}{27}}{1 + \frac{1}{27} + \frac{1}{128}} = \delta. \quad (3.59)$$

Отсюда для второго момента в кристаллах $C_6H_3D_3$ и C_6H_6 соответственно получаем

$$S' = S'_1 + S'_2 = \left(\frac{1+\alpha}{2}\right) S_1 + \delta S_2, \quad (3.60)$$

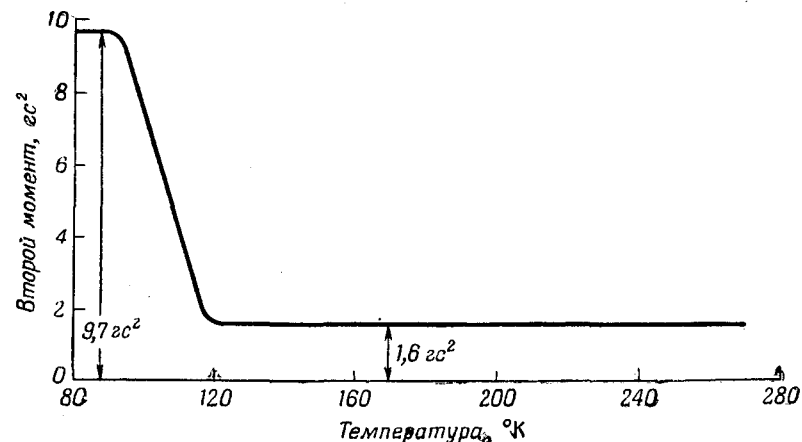
$$S = S_1 + S_2,$$

где α и δ — известные величины. Таким образом, измеряя величины S и S' , можно определить вклады S_1 и S_2 от внутренних и внешних по отношению к молекуле ядер. Данные для кристаллов C_6H_5D позволяют независимым путем проверить эти результаты.

Таким методом Эндрю и Идес нашли, что расстояние между соседними протонами R в бензольном кольце равно $2,495 \pm 0,018$ Å. Это значение близко к значению $2,473 \pm 0,025$ Å, полученному на основе измеренного рентгенографическим способом расстояния между соседними атомами углерода и известного значения длины связи C—H. Можно, конечно, использовать рентгенографические данные и данные по измерению магнитного резонанса для определения длины связи C—H. В принципе, исследуя резонанс

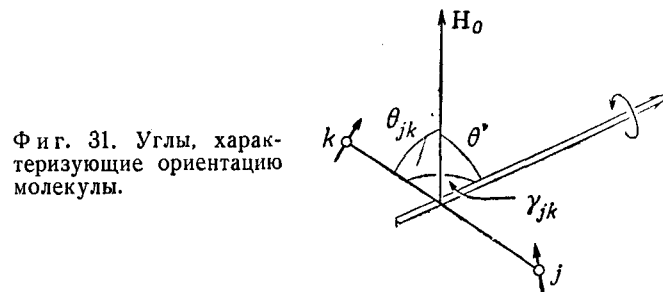
на ядрах C^{13} , можно также непосредственно определить длину связи C—H.

Приведенные выше данные получены при измерениях в области температур ниже 90° К. Другой важный результат Эндрю и



Фиг. 30. Зависимость второго момента от температуры для бензола.

Идес получили, исследуя зависимость второго момента от температуры (фиг. 30). Резкое уменьшение второго момента связано с вращением молекул бензола вокруг оси симметрии шестого порядка. Рассмотрим этот эффект.



Фиг. 31. Углы, характеризующие ориентацию молекулы.

Эффект вращения очень просто учесть, если ввести в рассмотрение углы, показанные на фиг. 31. Рассмотрим ядра j и k молекулы. Пусть ось вращения молекулы составляет угол θ' с направлением постоянного поля H_0 , а угол между радиусом-вектором, проведенным от ядра j к ядру k , и осью вращения равен γ_{jk} . При вращении молекулы угол θ_{jk} (между H_0 и вектором, соединяющим ядра j и k), входящий во второй момент и

виде множителя $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$, изменяется во времени. Поскольку частота вращения велика по сравнению с характерными частотами резонанса, во второй момент будет входить усредненное по времени значение величины $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$. Если предположить, что движение определяется потенциалом, характеризующимся осью симметрии третьего или более высокого порядка, то это усредненное по времени значение не будет зависеть от деталей движения и будет равно

$$\langle 1 - 3 \cos^2 \theta_{jk} \rangle_{\text{ср}} = (1 - 3 \cos^2 \theta') \frac{(3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)}{2}. \quad (3.61)$$

Из этого выражения видно, что при вращениях молекулы вокруг оси, параллельной вектору, соединяющему два ядра ($\gamma_{jk} = 0$), при которых относительное положение этих двух ядер не меняется, угловой множитель не изменяется. В противоположность этому при $\gamma_{jk} = \pi/2$

$$\langle 1 - 3 \cos^2 \theta_{jk} \rangle_{\text{ср}} = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta'). \quad (3.62)$$

В порошковом образце отдельные кристаллы ориентированы случайным образом по отношению к полю \mathbf{H}_0 . Поэтому для жесткой решетки необходимо усреднять величину $(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2$ по случайному распределению ориентаций кристаллов. При наличии движения нужно сначала усреднить величину $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$ по движению, чтобы получить второй момент, соответствующий данной ориентации осей кристаллов, а затем уже полученную величину усреднить по различным ориентациям кристаллов.

Пара взаимодействующих магнитных моментов в случае жесткой решетки дает вклад во второй момент

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{RL} \sim \overline{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}, \quad (3.63)$$

где черта сверху означает усреднение по случайным значениям величины θ_{jk} .

При наличии вращения второй момент для пары взаимодействующих моментов определяется выражением

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{вращ}} \sim \overline{\langle (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})_{\text{ср}} \rangle^2}, \quad (3.64)$$

где индекс «ср» означает усреднение по вращению, а черта сверху означает усреднение по случайным ориентациям оси вращения относительно направления \mathbf{H}_0 . Из (3.61) находим

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{вращ}} \sim \overline{(1 - 3 \cos^2 \theta')^2 \left(\frac{3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1}{2} \right)^2}. \quad (3.65)$$

Поскольку кристаллические оси случайным образом ориентированы относительно \mathbf{H}_0 , ось вращения, направление которой ха-

рактеризуется углом θ' , также будет ориентирована случайно. В результате получим

$$\overline{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2} = \overline{(1 - 3 \cos^2 \theta')^2}, \quad (3.66)$$

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle_{\text{вращ}} = \langle \Delta \omega^2 \rangle_{RL} \left(\frac{3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1}{2} \right)^2.$$

Если $\gamma_{jk} = \pi/2$ (пара вращается вокруг оси, перпендикулярной междядерному вектору), то вклад во второй момент от взаимодействующей пары уменьшается в 4 раза¹⁾.

Для бензола Эндрю и Идес нашли, что второй момент для внутримолекулярных протонов уменьшается от значения $3,10 \text{ гс}^2$, соответствующего низким температурам, до значения $0,77 \pm 0,05 \text{ гс}^2$ при высоких температурах. Если предположить, что сужение линии обусловлено вращением молекул вокруг оси симметрии шестого порядка, т. е. $\gamma_{jk} = \pi/2$ (все протоны находятся в плоскости, перпендикулярной оси вращения), то второй момент будет уменьшаться до значения $3,10/4 = 0,78 \text{ гс}^2$, что прекрасно согласуется с экспериментальными данными.

¹⁾ В том, что по движению должна усредняться величина $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$, а не $(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2$, можно убедиться при рассмотрении общего выражения для $\chi''(\omega)$, которое пропорционально величине

$$\sum_{a, b} e^{-E_a/kT} (a | \mu_x | b) (b | \mu_x | a) \delta(E_a - E_b - \hbar\omega).$$

В этом выражении состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ должны рассматриваться как состояния, зависящие от спиновых и вращательных квантовых чисел. Однако, поскольку величина $E_a - E_b$ соответствует частоте ларморовской прецессии, состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ будут характеризоваться одинаковыми вращательными квантовыми числами. Поэтому при вычислении второго момента след нужно брать только по спиновым переменным. Зависящий от углов множитель представляет собой диагональный оператор относительно переменных «решетки». Это означает, что классическую величину $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$ мы заменяем величиной $\int u_L^* (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) u_L dt$, где u_L — собственная функция состояния решетки (в данном случае вращения). Это равносильно усреднению величины $1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}$ по движению до возведения в квадрат.

Глава 4

МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР
С ЭЛЕКТРОНАМИ

§ 1. Введение

До сих пор мы не учитывали взаимодействия ядер с окружающими их электронами. В этой главе рассматриваются магнитные взаимодействия между ядрами и электронами. Сильные электростатические взаимодействия, обусловленные квадрупольными моментами ядер, будут рассмотрены в гл. 6. Магнитные взаимодействия ядер с электронами обусловлены магнитными полями, возникающими либо благодаря движению электрических зарядов, либо вследствие наличия магнитных моментов, связанных со спином электронов. Первая причина приводит к появлению так называемых химических сдвигов, вторая — к появлению найтовских сдвигов.

Некоторые свойства химических и найтовских сдвигов похожи друг на друга. Полный гамильтониан для ядер и электронов можно записать в виде суммы четырех членов:

$$\mathcal{H}_{nz}(H) + \mathcal{H}_e(0) + \mathcal{H}_{ez}(H) + \mathcal{H}_{en},$$

где $\mathcal{H}_{nz}(H)$ — зеемановский гамильтониан взаимодействия ядер с приложенным магнитным полем H , $\mathcal{H}_e(0)$ — гамильтониан электронов в отсутствие поля H (этот гамильтониан включает в себя пространственные и спиновые переменные электронов), $\mathcal{H}_{ez}(H)$ — зеемановский гамильтониан электронов в поле H , а \mathcal{H}_{en} — зависящий от пространственных и спиновых переменных гамильтониан взаимодействия между ядерными спинами и электронами.

Если $\mathcal{H}_{en} = 0$, то ядерная спиновая система не связана с электронами и ее уровни представляют собой просто зеемановские уровни ядер в приложенном поле H . Член \mathcal{H}_{en} соответствует дополнительному магнитному полю, действующему со стороны электронов на ядра. В диамагнитных и парамагнитных веществах среднее значение этого поля приближается к нулю при стремлении к нулю поля H . Если поле H не равно нулю, то электроны будут поляризоваться под влиянием взаимодействия $\mathcal{H}_{ez}(H)$, поэтому среднее значение поля, действующего на ядро со стороны электронов, будет отлично от нуля. Мы можем сказать, что ядра испытывают как прямое взаимодействие с полем

H , описываемое $\mathcal{H}_{nz}(H)$, так и косвенное взаимодействие, обусловленное совместным действием $\mathcal{H}_{ez}(H)$ и \mathcal{H}_{en} . Эта задача очень похожа на задачу о вычислении электрического поля в диэлектрике, в котором на каждый атом наряду с внешним электрическим полем действует еще электрическое поле со стороны индуцированных электрических моментов других атомов.

В магнитных системах ферромагнитного типа полный магнитный момент электронов отличен от нуля даже при $H=0$. В таких системах поле, обусловленное взаимодействием \mathcal{H}_{en} , отлично от нуля и в отсутствие приложенного поля H .

Мы рассмотрим вначале эффекты, связанные с движением электронов. Для этого прежде всего дадим обзор основных данных по химическим сдвигам.

§ 2. Экспериментальные данные
по химическим сдвигам

Наиболее известным и наиболее часто цитируемым примером химических сдвигов могут служить химические сдвиги в этиловом спирте $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ¹⁾. Резонансный сигнал протонов в этом веществе состоит из трех линий, интенсивности которых относятся друг к другу как 3 : 2 : 1. Если проводить измерения в очень однородном магнитном поле, то можно обнаружить тонкую структуру у каждой из этих линий, обусловленную взаимодействием протонов с электронными спинами (см. ниже). Ясно, что эти три линии соответствуют протонам трех «типов». К первому, второму и третьему типу относятся соответственно три протона группы CH_3 , два протона группы CH_2 и один протон группы OH . Очевидно, на ядра этих трех типов действуют различные локальные поля, обусловленные различным молекулярным окружением. Сопоставление постоянных магнитных полей, при которых наблюдаются отдельные линии, с частотой переменного магнитного поля показывает, что расстояния между отдельными линиями (расщепления) линейно зависят от частоты. Если расщепление приписать действию поля H_0 и некоторого магнитного поля ΔH , то для резонансной частоты ω можно написать выражение

$$\omega = \gamma(H_0 + \Delta H), \quad (4.1)$$

где ΔH пропорционально H_0 . Таким образом, можно ввести в рассмотрение не зависящую от H величину σ , определяемую равенством

$$\Delta H = -\sigma H_0. \quad (4.2)$$

¹⁾ См. литературу в разделе «Химические сдвиги» библиографии.

Если величина σ положительна, то сигнал магнитного резонанса от атомов будет наблюдаться при больших значениях поля H_0 , чем сигнал от ядер, лишенных электронных оболочек. Конечно, экспериментально исследуют всегда ядра, окруженные электронными оболочками. Поэтому наблюдаются изменения величины σ , связанные с различным молекулярным окружением. Для протонов вся область изменения величины σ составляет 10^{-5} . Для атомов фтора эта величина равна $6 \cdot 10^{-4}$, т. е. на два порядка больше. Вследствие малой величины сдвигов обычно их изучают в жидкостях, в которых резонансные линии очень узки. Поскольку величина сдвига зависит от ориентации молекулы по отношению к постоянному магнитному полю, было бы интересно получить возможность исследовать сдвиги в монокристаллах.

Как было отмечено выше, химические сдвиги связаны с орбитальным движением электронов. Важно выяснить отличие орбитального движения электронов в твердых телах или молекулах от движения электронов в свободных атомах. Этот вопрос рассматривается в следующем параграфе.

§ 3. Замораживание орбитального движения

Из классической теории электричества и магнетизма известно, что движущийся со скоростью v электрический заряд q создает на расстоянии r' от заряда магнитное поле

$$\mathbf{H} = \frac{q}{c} \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{r}'}{r'^3}. \quad (4.3)$$

Если же положение заряда задать вектором \mathbf{r} и искать создаваемое им поле в начале координат, то это поле получается при замене \mathbf{r}' на $-\mathbf{r}$ в (4.3):

$$\mathbf{H} = \frac{q}{c} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r^3} = \frac{q}{mc} \frac{\mathbf{r} \times m\mathbf{v}}{r^3} = \frac{q}{mc} \frac{\mathbf{L}}{r^3}, \quad (4.4)$$

где \mathbf{L} — орбитальный момент количества движения частицы относительно начала координат. Как мы увидим ниже, формула (4.4) имеет аналогичный вид и в квантовой механике. Из нее немедленно следует, что в атомах, электроны которых находятся в s -состоянии, действующее на ядро поле равно нулю, поскольку в s -состоянии момент количества движения электрона равен нулю. В то же время $\mathbf{H} \neq 0$ для p -, d - и других электронов, для которых момент количества движения не равен нулю. По порядку величины поле \mathbf{H} равно

$$H \approx \frac{\beta}{r^3}, \quad (4.5)$$

где β — магнетон Бора (10^{-20} эрг/гс). Для фтора среднее значение величины $1/r^3$ в случае $2p$ -электронов равно

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{2p} = \frac{8.9}{a_0^3}, \quad (4.6)$$

где a_0 — боровский радиус. Таким образом, среднее расстояние электрона от ядра равно $1/4$ Å, что соответствует магнитному полю, равному примерно 600 000 гс.

Казалось бы, такие огромные поля должны полностью преобладать над внешним полем H_0 и резонанс должен наблюдаться на частотах γH^1 , значительно превышающих частоту γH_0 , на которой обычно наблюдается резонанс. Это противоречие снимается, если учесть, что при переходе от атомов к кристаллам или молекулам, в которых обычно наблюдается резонанс, поле \mathbf{H} уменьшается. Это уменьшение связано с фактом отсутствия постоянных магнитных моментов электронов у атомов в большинстве веществ (а именно, в диамагнитных веществах). При описании этого явления часто применяется термин *замораживание орбитального момента*. Проиллюстрируем это явление на очень простом примере.

Рассмотрим атом, обладающий одним электроном в незаполненной оболочке, находящимся в p -состоянии. Для удобства пренебрежем спином электрона. Ниже при анализе так называемых g -сдвигов мы рассмотрим эффекты, связанные со спином. Три p -функции, соответствующие одной и той же энергии атома, можно записать либо в виде

$$xf(r), \quad yf(r), \quad zf(r), \quad (4.7)$$

либо в виде

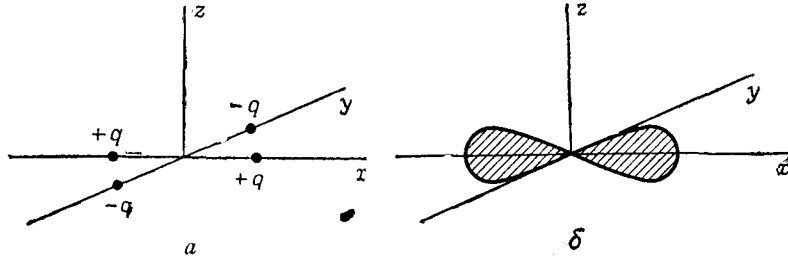
$$\frac{x+iy}{\sqrt{2}} f(r), \quad zf(r), \quad \frac{x-iy}{\sqrt{2}} f(r). \quad (4.8)$$

Здесь $f(r)$ — сферически симметричная функция.

Функции (4.8) являются собственными функциями z -компоненты оператора момента количества движения, соответствующими собственным значениям этого оператора 1, 0 и -1 . Волновые функции (4.7) можно рассматривать как линейные комбинации функций (4.8). Оба набора функций одинаково применимы для описания свободного атома. Однако если на атом действует направленное вдоль оси z постоянное магнитное поле H_0 , то удобнее пользоваться набором функций (4.8).

¹⁾ Такой резонанс можно наблюдать в экспериментах с атомными пучками.

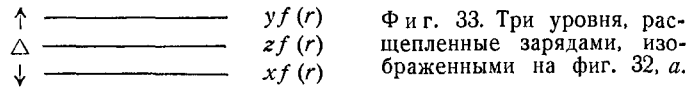
Если теперь выключить постоянное поле и окружить атом зарядами так, как это показано на фиг. 32, то вырождение состояний снимается. Если обусловленную зарядами потенциальную энергию рассматривать в качестве возмущения, то правильными функциями будут функции (4.7). Это связано с тем, что



Фиг. 32. Четыре заряда, расположенные около атома (а), и волновая функция $xf(r)$ (б).

Атом расположен в начале координат: заряды расположены на одинаковых расстояниях от начала координат. Заряды $+q$ находятся на оси x , заряды $-q$ — на оси y . На любом расстоянии r от начала координат волновая функция $xf(r)$ максимальна на оси x .

недиагональные матричные элементы возмущения, вычисленные с волновыми функциями (4.7), равны нулю в силу симметрии энергии возмущения (см. фиг. 32). С другой стороны, диагональные матричные элементы будут иметь разную величину для различных состояний (4.7), поскольку в состояниях $xf(r)$ и $yf(r)$ электроны расположены преимущественно около положительных и отрицательных зарядов соответственно. Очевидно, при наличии возмущения уровень энергии состояния $xf(r)$ будет расположен ниже уровня состояния $yf(r)$, а уровень состояния



$zf(r)$ будет находиться между уровнями состояний $xf(r)$ и $yf(r)$ (в первом порядке теории возмущений положение уровня состояния $zf(r)$ не меняется). Расположение уровней энергии показано на фиг. 33.

Волновую функцию основного состояния $xf(r)$ можно записать в виде линейной комбинации собственных функций оператора L_z , собственные значения которого $m=+1$ и $m=-1$ соответствуют вращению электрона вокруг оси z в противоположных направлениях:

$$xf(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{x+iy}{\sqrt{2}} f(r) + \frac{x-iy}{\sqrt{2}} f(r) \right]. \quad (4.9)$$

Поскольку в эту волновую функцию состояния с $m=+1$ и $m=-1$ входят с одинаковым весом, она будет соответствовать состоянию, в котором вращение электрона отсутствует.

Этот результат можно получить более строгим способом, проводя вычисление $\langle L_z \rangle$ — среднего значения z -компоненты момента количества движения. Приведем общее доказательство для любой волновой функции, зависящая от пространственных координат часть которой действительна. Оператор L_z имеет вид

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (4.10)$$

Для произвольной волновой функции u_0 можно написать равенство

$$(0 | L_z | 0) = \int u_0^* \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) u_0 d\tau, \quad (4.11)$$

которое для действительных функций u_0 можно переписать в виде

$$(0 | L_z | 0) = \frac{\hbar}{i} \int u_0 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) u_0 d\tau. \quad (4.12)$$

Здесь все величины под знаком интеграла действительны. Поэтому отсюда следует, что $\langle L_z \rangle$ либо равно нулю, либо представляет собой чисто мнимую величину. С другой стороны, диагональные матричные элементы эрмитовского оператора должны быть действительными. Следовательно,

$$(0 | L_z | 0) = 0. \quad (4.13)$$

Очевидно, подобное доказательство можно провести для любой компоненты момента количества движения. Если

$$(0 | L_x | 0) = (0 | L_y | 0) = (0 | L_z | 0) = 0, \quad (4.14)$$

то говорят, что орбитальный момент количества движения заморожен.

Выясним теперь, при каких обстоятельствах происходит замораживание орбитального момента. Очевидно, для этого необходимо, чтобы волновая функция могла быть действительной. Если действительная функция является собственной функцией гамильтониана в отсутствие магнитного поля (в этом случае спины можно не рассматривать), то действительным должен быть и гамильтониан. Более того, если какое-либо собственное состояние такого гамильтониана невырождено, то его собственная функция, соответствующая данному состоянию, действительна (с точностью до постоянного комплексного множителя, не влияющего на средние значения), поскольку она является решением действительного дифференциального уравнения.

Следовательно, для таких состояний $\langle 0 | L_x | 0 \rangle = 0$. Резюмируя, можно сказать, что в тех случаях, когда электрическое поле зарядов приводит к появлению невырожденных состояний, орбитальный момент в них заморожен. Физическая причина замораживания состоит в том, что под действием внешних зарядов плоскость орбиты электрона начинает прецессировать. При полном переворачивании плоскости орбиты электрона направление его вращения меняется. Грубо говоря, траектория электрона перестает быть плоской и электрон начинает двигаться по траектории, напоминающей путь нитки в клубке.

При включении магнитного поля положение, конечно, меняется. Интуитивно очевидно, что в магнитном поле, направленном вдоль оси z , вращение в одном из направлений должно преобладать по сравнению с вращением в другом направлении. В соответствии с этим волновая функция основного состояния должна быть исправлена таким образом, чтобы в ней была отражена предпочтительность одного из вращений (состояние с $m = -1$ должно войти в волновую функцию с большим весом). Вводя в рассмотрение малую величину ϵ , запишем волновую функцию основного состояния в виде

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(1 - \epsilon) \frac{x + iy}{\sqrt{2}} f(r) + (1 + \epsilon) \frac{x - iy}{\sqrt{2}} f(r) \right]. \quad (4.15)$$

Из этого выражения видно, что изменение основного состояния $x f(r)$ связано с появлением небольшой примеси состояния $y f(r)$. Ниже будет показано, что характеризующая степень примешивания величина ϵ пропорциональна H_0 . Поэтому вращение электрона линейно зависит от H_0 .

Перейдем теперь к более детальному рассмотрению химических сдвигов.

§ 4. Формальная теория химических сдвигов ¹⁾

Химические сдвиги возникают при одновременном взаимодействии ядер с электронами и электронов с внешним полем H_0 . Общая теория химических сдвигов была дана Рэмси [7]. Мы изложим ее несколько иначе, чем в работе [7], разбив выкладки на две части. Сначала вычислим токи, появляющиеся в молекуле при включении постоянного магнитного поля, а затем рассчитаем магнитные поля, создаваемые этими токами в местах, где расположены ядра. Мы рассмотрим теорию для случая одного электрона. Выведем гамильтониан для электрона. Введем в рассмотрение два векторных потенциала A_0 и A_n , один из ко-

¹⁾ См. литературу в разделе «Химические сдвиги» библиографии.

торых связан с магнитным полем H_0 , а другой — с действующим со стороны ядра полем H_n :

$$H_0 = \nabla \times A_0, \quad H_n = \nabla \times A_n. \quad (4.16)$$

Хорошо известно, что данное магнитное поле можно описать при помощи различных векторных потенциалов. Так, например, одно и то же магнитное поле H можно задать как потенциалом A , так и потенциалом $A' = A + \nabla \phi$ (где ϕ — произвольная скалярная функция), поскольку ротор градиента любой функции всегда равен нулю. Преобразование от A к A' называется *калибровочным преобразованием*. Необходимо проверить, что физические результаты после проведения любого вычисления не зависят от выбора калибровки, т. е. калибровочно инвариантны. Магнитное поле учитывается в уравнении Шредингера путем замены оператора $(\hbar/i) \nabla$ оператором $(\hbar/i) \nabla - (q/c) A$, где q — заряд частицы (величина q может быть положительной или отрицательной в зависимости от знака заряда частицы). После такой замены гамильтониан будет иметь вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V, \quad (4.17)$$

где $\mathbf{p} = (\hbar/i) \nabla$. Если выбрать другую калибровку $A' = A + \nabla \phi(r)$, то гамильтониан изменится и его собственная волновая функция ψ' будет связана с собственной функцией первоначального гамильтониана ψ унитарным преобразованием

$$\psi' = \psi e^{+(iq/\hbar c) \phi(r)}. \quad (4.18)$$

Если сравнить теперь средние значения $(\hbar/i) \nabla$, $(\psi, (\hbar/i) \nabla \psi)$ и $(\psi', (\hbar/i) \nabla \psi')$, то они окажутся не равными друг другу. Поскольку наблюдаемые значения физических величин не должны зависеть от выбора калибровки, отсюда следует, что $(\hbar/i) \nabla$ не может представлять собой оператора импульса $m\mathbf{v}$ в присутствии магнитного поля. Импульсу в этом случае будет соответствовать оператор $(\hbar/i) \nabla - q/c A$, инвариантный относительно калибровочного преобразования:

$$\left(\psi', \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q}{c} A' \right] \psi' \right) = \left(\psi, \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q}{c} A \right] \psi \right). \quad (4.19)$$

По аналогичным причинам моменту количества движения $\mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ в присутствии магнитного поля будет соответствовать оператор

$$\mathbf{r} \times \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right).$$

Отличие между величинами $m\mathbf{v}$ и $\mathbf{p} = (\hbar/i) \nabla$ существует и в классической механике. Так, в классической механике канонический

импульс p_x равен $\partial L/\partial \dot{x}$, где L — функция Лагранжа, в то время как обычный импульс равен $m\dot{x}$. При наличии магнитного поля эти величины связаны соотношением

$$p_x = m\dot{x} + \left[\left(\frac{q}{c}\right) A_x\right].$$

Введем в рассмотрение очень важную для дальнейшего величину — плотность тока

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{q}{2m} \frac{\hbar}{i} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] - \frac{q^2}{mc} \mathbf{A} \psi^* \psi. \quad (4.20)$$

Отметим, что $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ представляет собой действительную функцию координат (иначе говоря, мнимая часть этой функции равна нулю). Величина $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ отличается только множителем q от квантовомеханической плотности тока. Подставляя в (4.20) сначала ψ и \mathbf{A} , а затем ψ' и \mathbf{A}' , можно убедиться, что плотность тока $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ не зависит от выбора калибровки. Более того, если ψ представляет собой решение зависящего от времени уравнения Шредингера, можно показать, что

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \text{где } \rho \equiv q\psi^* \psi, \quad (4.21)$$

т. е. функция \mathbf{j} удовлетворяет классическому уравнению неразрывности. Для стационарных состояний величина $\psi^* \psi$ не зависит от времени и $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$. Вектор \mathbf{j} можно рассматривать как классическую плотность тока. Из последующего будет видно, что такая интерпретация очень полезна при рассмотрении химических сдвигов.

Таким образом, гамильтониан электрона, взаимодействующего с двумя магнитными полями, можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}_0 - \frac{q}{c} \mathbf{A}_n \right)^2 + V. \quad (4.22)$$

Здесь V — полная потенциальная энергия, включающая в себя поля, которые могут приводить к замораживанию орбитального момента.

Удобно теперь ввести в рассмотрение оператор π , определяемый равенством

$$\pi = \mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}_0. \quad (4.23a)$$

Оператор π эрмитов в силу того, что эрмитовы операторы \mathbf{p} и \mathbf{A}_0 . Теперь (4.22) запишется в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \pi^2 - \frac{q}{2mc} (\pi \cdot \mathbf{A}_n + \mathbf{A}_n \cdot \pi) + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}_n^2 + V. \quad (4.23b)$$

Вектор \mathbf{A}_n можно выбрать равным

$$\mathbf{A}_n = \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3}, \quad (4.24)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ — ядерный магнитный момент, так как рассматриваемый векторный потенциал характеризует поле диполя. Величина $\boldsymbol{\mu}$ очень мала по сравнению с магнитным моментом электрона. Поэтому ее можно рассматривать как малый параметр, что позволяет пренебречь членом, пропорциональным \mathbf{A}_n^2 . После этого получаем

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \pi^2 + V - \frac{q}{2mc} (\pi \cdot \mathbf{A}_n + \mathbf{A}_n \cdot \pi). \quad (4.25)$$

В отсутствие связи между электроном и магнитным моментом ядра величина $(1/2m)\pi^2 + V$ представляет собой гамильтониан электрона в постоянном магнитном поле. Рассматривая зависящие от \mathbf{A}_n члены в качестве возмущения, вычислим энергию электрона в первом порядке теории возмущений.

Определим изменение энергии состояния, волновая функция ψ которого является точным решением уравнения Шредингера, учитывающего действие потенциала V и постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 , в первом порядке теории возмущений. Энергия возмущения в этом случае равна

$$E_{\text{возм}} = - \frac{q}{2mc} \int \psi^* (\pi \cdot \mathbf{A}_n + \mathbf{A}_n \cdot \pi) \psi d\tau. \quad (4.26)$$

В этом равенстве интегрирование выполняется по координатам электрона. (В действительности \mathbf{A}_n содержит оператор ядерного магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$, вследствие чего величина $E_{\text{возм}}$ должна рассматриваться как оператор, действующий на переменные ядерного спина. Мы включаем ее в спиновый гамильтониан ядра.)

При учете эрмитовости оператора π выражение (4.26) можно записать в виде

$$E_{\text{возм}} = - \frac{q}{2mc} \int \mathbf{A}_n \cdot [(\pi\psi)^* \psi + \psi^* \pi\psi] d\tau. \quad (4.27)$$

Учитывая определения величины π (4.23a) и плотности тока (4.20), находим

$$\frac{q}{2m} [\psi (\pi\psi^*) + \psi^* \pi\psi] = \frac{q}{2m} \frac{\hbar}{i} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] - \frac{q^2}{mc} \mathbf{A}_0 \psi^* \psi = \mathbf{j}_0(\mathbf{r}), \quad (4.28)$$

где $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ — плотность тока, появляющегося при включении постоянного магнитного поля. Следовательно, величина $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ определяет ток, возникающий при действии на электрон потенциальной

энергии V и поля \mathbf{H}_0 (но без учета поля, создаваемого ядром). Следовательно,

$$E_{\text{возм}} = -\frac{1}{c} \int \mathbf{A}_n \cdot \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) d\tau. \quad (4.29)$$

Между прочим, (4.29) представляет собой общее выражение, определяющее изменение энергии электрона δE при изменении магнитного поля, задаваемом изменением векторного потенциала $\delta \mathbf{A}$ через токи $\mathbf{j}(\mathbf{r})$, существовавшие в системе до изменения магнитного поля:

$$\delta E = -\frac{1}{c} \int \delta \mathbf{A} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\tau. \quad (4.30)$$

Полагая

$$\mathbf{A}_n = \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3}, \quad (4.31)$$

находим

$$E_{\text{возм}} = -\frac{1}{c} \int \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{r^3} \cdot \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) d\tau = -\boldsymbol{\mu} \cdot \left[\frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{j}_0(\mathbf{r})}{r^3} d\tau \right], \quad (4.32)$$

где, как уже отмечалось выше, $\boldsymbol{\mu}$ представляет собой оператор $\gamma \hbar \mathbf{I}$, а $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ — векторная функция координат. Необходимо иметь в виду, что величина $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ не должна зависеть от калибровки векторного потенциала постоянного поля \mathbf{A}_0 . Выражение (4.32) имеет вид, аналогичный виду классического выражения, определяющего взаимодействие магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ с плотностью тока $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$, поскольку величина, стоящая в квадратных скобках, представляет собой магнитное поле, создаваемое токами. Оно очень похоже также на выражение, определяющее магнитный момент \mathbf{M} электронов

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2c} \int \mathbf{r} \times \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) d\tau. \quad (4.33)$$

Из выражения (4.32) следует, что должны существовать химические сдвиги. Если величина $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ известна, то можно вычислить магнитное поле, действующее на ядро со стороны электронов. Таким образом, задача о вычислении химических сдвигов действительно может быть разбита на две части: 1) определение плотности токов $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ и 2) вычисление интеграла в (4.32). Последняя задача по существу является классической и включает разложение в ряд по мультипольным моментам. Действие токов на какое-либо достаточно удаленное от них ядро во многих случаях может быть приближенно определено дипольным магнитным моментом атома.

Вообще говоря, ток $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ возникает в результате действия постоянного поля \mathbf{H}_0 . Поэтому для строгого определения величины $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ необходимо решать квантовомеханическую задачу о

движении электрона в электростатическом поле и постоянном магнитном поле. Однако во многих случаях можно угадать вид функции $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ и оценить ее величину при помощи экспериментальных данных по магнитной восприимчивости. Такой метод применялся для объяснения химических сдвигов для протонов в молекулах, содержащих бензольные кольца. В этих соединениях протекающие в кольцах токи можно определить при помощи экспериментальных (или теоретических) значений магнитных моментов колец. Можно решить и обратную задачу и использовать экспериментальные данные по химическим сдвигам для получения информации о магнитной восприимчивости атомов, молекул или химических связей. Кроме того, из-за наличия в выражении (4.32) под интегралом функции $1/r^3$ химические сдвиги наиболее чувствительны к токам, протекающим вблизи ядра. Ниже будет показано, например, что химические сдвиги для протонов малы по сравнению с химическими сдвигами для атомов фтора вследствие того, что токи вблизи протонов относительно слабы. Во всяком случае, выражения (4.32) и (4.33) позволяют точно выяснить, какую информацию об индуцированных внешним полем в молекуле токах можно получить из экспериментальных данных по восприимчивости и химическим сдвигам.

§ 5. Вычисление плотности тока

Перейдем к вычислению плотности тока $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$. Для этого необходимо воспользоваться волновой функцией ψ , описывающей движение электронов в электростатическом поле и постоянном магнитном поле. Эта функция удовлетворяет уравнению

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad (4.34)$$

где

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}_0 \right)^2 + V. \quad (4.35)$$

Раскрывая скобки, получаем

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V - \frac{q}{2mc^2} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2}{2mc^2} A_0^2. \quad (4.36)$$

Предположим, что известны собственные волновые функции гамильтониана \mathcal{H}_0 , не учитывающего внешнего поля:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V, \quad \mathcal{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n. \quad (4.37)$$

В гамильтониане (4.36) зависящие от \mathbf{A}_0 члены можно рассматривать в качестве возмущений. Для учета влияния магнитного

поля на плотность тока вычислим возмущенные волновые функции. Величину \mathbf{A}_0 , исчезающую при стремлении H_0 к нулю, запишем в виде

$$\mathbf{A}_0 = \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}. \quad (4.38)$$

Хотя это выражение и соответствует определенному выбору калибровки векторного потенциала, \mathbf{A}_0 остается пропорциональным \mathbf{H}_0 при произвольном выборе калибровки. При помощи выражения

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = \frac{\hbar q}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] - \frac{q^2}{mc} \mathbf{A}_0 \psi^* \psi \quad (4.39)$$

можно вычислить величину $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ в первом приближении с точностью до членов, пропорциональных H_0 . Для этого в первый и второй члены правой части (4.39) необходимо подставить волновые функции ψ и ψ^* , определенные с точностью до членов, пропорциональных H_0 , но в последний член можно подставить вместо ψ невозмущенную волновую функцию ψ_0 . Поскольку во всех случаях

$$\psi'_0 = \psi_0 + \sum_n \frac{(n | \mathcal{H}_{\text{возм}} | 0)}{E_0 - E_n} \psi_n, \quad (4.40)$$

можно сохранить только такие возмущения, которые пропорциональны H_0 . При этом, согласно (4.36) — (4.38), имеем

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = -\frac{q}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}). \quad (4.41)$$

Введем обозначение

$$\varepsilon_{n0} = \frac{(n | \mathcal{H}_{\text{возм}} | 0)}{E_0 - E_n}. \quad (4.42)$$

Тогда

$$\psi'_0 = \psi_0 + \sum_n \varepsilon_{n0} \psi_n. \quad (4.43)$$

С помощью этого равенства находим

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = & \frac{\hbar q}{2mi} [\psi_0^* \nabla \psi_0 - \psi_0 \nabla \psi_0^*] + \sum_n \frac{\hbar q}{2mi} [\psi_0^* \nabla \psi_n - \psi_n \nabla \psi_0^*] \varepsilon_{n0} + \\ & + \sum_n \frac{\hbar q}{2mi} [\psi_n^* \nabla \psi_0 - \psi_0 \nabla \psi_n^*] \varepsilon_{n0}^* - \frac{q^2}{mc} \mathbf{A}_0 \psi_0^* \psi_0. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Член

$$\frac{\hbar}{2mi} q [\psi_0^* \nabla \psi_0 - \psi_0 \nabla \psi_0^*] \equiv \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (4.45)$$

представляет собой ток для случая, когда $H_0 = 0$.

Если орбитальный момент заморожен, так что волновая функция ψ_0 действительна, то $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = 0$, т. е. при $H_0 = 0$ плотность тока во всех точках молекулы равна нулю.

Величина $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ характеризует плотность тока, возникающего при вращении молекулы как целого. Она дает дополнительный вклад в действующее на ядро магнитное поле, обусловленный взаимодействием спина с вращением молекулы, проявляющимся в экспериментах с молекулярными пучками.

Полезно вычислить величину $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ для свободного атома, находящегося в p -состоянии в случае, когда $m = +1$, а $H_0 = 0$. В этом случае $\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{J}(\mathbf{r})$, так что

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = \frac{\hbar q}{2mi} [\psi_0^* \nabla \psi_0 - \psi_0 \nabla \psi_0^*]. \quad (4.46)$$

Но

$$\psi_0 = \left(\frac{x + iy}{\sqrt{2}} \right) f(r), \quad \nabla \psi_0 = \left(\frac{i + j}{\sqrt{2}} \right) f(r) + \left(\frac{x + iy}{\sqrt{2}} \right) \nabla f(r); \quad (4.47)$$

поэтому

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = \frac{\hbar q}{2m} (xj - yi) f^2(r) = \frac{\hbar q}{2m} \mathbf{k} \times \mathbf{r} f^2(r). \quad (4.48)$$

Таким образом, ток течет по кругу в плоскости, перпендикулярной оси z . Если скорость $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ определить выражением

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{j}_0(\mathbf{r})}{q\psi^*\psi}, \quad (4.49)$$

где величина $q\psi^*\psi$ представляет собой плотность заряда, то мы найдем

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{m} \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{r}}{(x^2 + y^2)}. \quad (4.50)$$

Из этого выражения видно, что вектор $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ направлен по касательной к окружности в плоскости, перпендикулярной оси z , а его модуль

$$|\mathbf{v}(\mathbf{r})| = \frac{\hbar}{m} \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}}. \quad (4.51)$$

Отсюда находим, что z -компонента орбитального момента равна

$$mv \sqrt{x^2 + y^2} = \hbar; \quad (4.52)$$

это находится в соответствии с тем, что в рассматриваемой полуклассической модели электрон в состоянии $m = +1$ обладает одним квантом орбитального момента.

Таким образом, существует близкая связь между плотностью тока, «скоростью» и полуклассической моделью квантованных орбит.

Если функции ψ_0 и ψ_n действительны (орбитальный момент заморожен), то $\mathbf{J}(\mathbf{r})=0$ и

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2mi} q \sum_n (\epsilon_{n0} - \epsilon_{n0}^*) (\psi_0 \nabla \psi_n - \psi_n \nabla \psi_0) - \frac{q^2}{mc} \mathbf{A}_0 \psi_0^2. \quad (4.53)$$

Для справедливости выражения (4.53) фактически необходимо лишь, чтобы орбитальный момент в *основном* состоянии был заморожен, хотя относительно волновых функций возбужденных состояний и было предположено, что они действительны.

Приведем несколько примеров. Рассмотрим s -состояние и p -состояние и покажем, что химический сдвиг в s -состоянии на два порядка величины меньше химического сдвига в p -состоянии и что это различие обусловлено в основном неполным замораживанием орбитального момента в p -состоянии в присутствии магнитного поля.

Для наших целей удобно ввести векторный потенциал в виде

$$\mathbf{A}_0 = \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times \mathbf{r} = \frac{1}{2} H_0 \mathbf{k} \times \mathbf{r}, \quad (4.54)$$

соответствующий определенному выбору калибровки. Векторный потенциал можно также задать в виде

$$\mathbf{A}_0 = \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (4.55a)$$

где \mathbf{R} — постоянный вектор. Проекция векторного потенциала равны

$$A_{0z} = 0, \quad A_{0x} = H_0 y, \quad A_{0y} = 0. \quad (4.55b)$$

Потенциал (4.54) удовлетворяет равенству

$$\text{div } \mathbf{A}_0 = 0. \quad (4.56)$$

Из (4.41) получаем

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = -\frac{q}{2mc} [\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} + (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0) + \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}]. \quad (4.57)$$

Здесь скобки в выражении $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0)$ указывают, что оператор \mathbf{p} действует только на \mathbf{A}_0 . Однако поскольку $\mathbf{p} = (\hbar/i) \nabla$,

$$(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0) = \frac{\hbar}{i} (\nabla \cdot \mathbf{A}_0) = 0. \quad (4.58)$$

Учитывая (4.54), получаем

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = -\frac{q}{2mc} (\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = -\frac{q}{2mc} \mathbf{H}_0 \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}). \quad (4.59a)$$

Оператор $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ представляет собой оператор орбитального момента количества движения в отсутствие поля H_0 . При вычислении матричных элементов удобно пользоваться безраз-

мерным оператором момента количества движения $(1/i) \mathbf{r} \times \nabla$. Обозначая его через \mathbf{L} , перепишем выражение (4.59a) в виде

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = -\frac{q\hbar}{2mc} H_0 L_z. \quad (4.59b)$$

Если бы мы выбрали калибровку, соответствующую (4.55a), то получили бы

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = -\frac{q}{2mc} \mathbf{H}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \mathbf{p} = -\frac{q\hbar}{2mc} H_0 L_z(\mathbf{R}). \quad (4.59b)$$

Здесь оператор $L_z(\mathbf{R})$ представляет собой оператор z -компоненты орбитального момента, определенного относительно точки \mathbf{R} . Следовательно, изменение калибровки соответствует изменению точки, относительно которой отсчитывается входящий в возмущение орбитальный момент. Поскольку волновые функции атома выбираются в виде линейных комбинаций s -, p -, d - и т. д. функций, естественно определять орбитальный момент относительно ядра, что можно сделать, положив $\mathbf{R}=0$. Когда электронная орбита охватывает несколько атомов, на электрон действуют силы со стороны всех атомов. В этом случае выбор калибровки становится более затруднительным. С этим вопросом тесно связана задача об определении g -сдвигов в электронном спиновом резонансе, которая рассматривается в гл. 7.

Рассмотрим сначала s -состояние, волновая функция которого сферически симметрична:

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \psi_s(r). \quad (4.60)$$

В этом случае

$$(n | \mathcal{H}_{\text{возм}} | \psi_s) = 0, \quad (4.61)$$

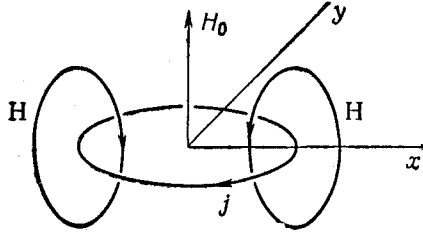
поскольку $L_z \psi_s = 0$. Следовательно, величины ϵ_{n0} для всех возбужденных состояний равны нулю. При этом весь ток определяется последним членом в правой части выражения (4.44):

$$\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) = -\frac{q^2}{mc} \mathbf{A}_0 \psi_0^2 = -\frac{q^2}{2mc} H_0 \mathbf{k} \times \mathbf{r} \psi_s^2(r). \quad (4.62)$$

Этот ток, очевидно, течет по окружностям, центры которых расположены на оси z . Направление тока таково, что он создает магнитный момент, направленный антипараллельно \mathbf{H}_0 , т. е. диамагнитный момент. Этот магнитный момент создает на ядре поле, направленное противоположно \mathbf{H}_0 (фиг. 34).

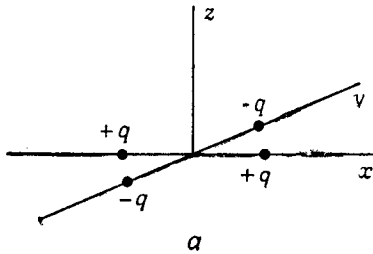
Интересно отметить, что в атоме, находящемся в s -состоянии, может течь ток. Появление тока свидетельствует о наличии орбитального момента, который мы привыкли считать равным нулю в s -состоянии. Возникает парадокс: если в s -состоянии орбитальный момент равен нулю, то как он может возникнуть в

первом порядке теории возмущений, в котором вычисления проводятся с невозмущенными волновыми функциями? Ответ на этот вопрос легко найти, если вспомнить о том, что оператор орбитального момента, равный $\mathbf{r} \times (\hbar/i) \nabla$ в отсутствие магнитного поля, при наличии магнитного поля имеет вид $\mathbf{r} \times [(\hbar/i) \nabla - (q/c) \mathbf{A}]$. Вычисление среднего значения последнего оператора



Фиг. 34. Диамагнитный ток в s -состоянии атома и создаваемое им магнитное поле.

с невозмущенными волновыми функциями показывает, что орбитальный момент не равен нулю в s -состоянии. Этот орбитальный момент появляется в результате действия электрического поля, индуцируемого при включении магнитного поля, поскольку электрическое поле создает момент сил. При этом такой же момент сил противоположного направления действует на магнит, создающий магнитное поле. Мы замечаем, что вычисленный орбитальный момент может непрерывно изменяться, так как величина \mathbf{A} изменяется непрерывно. Для типичных значений \mathbf{H}_0 и r

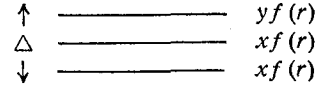


Фиг. 35. Создающие кристаллическое поле заряды $+q$, расположенные при $x = \pm a$, $y = z = 0$, и заряды $-q$, расположенные при $y = \pm a$, $x = z = 0$.

мы получили орбитальный момент, *намного меньший*, чем \hbar . На первый взгляд это противоречит известному положению о том, что орбитальный момент может изменяться только на величину $n\hbar$, где n — целое число. На самом деле здесь никакого противоречия нет, поскольку электрон связан с магнитом. Полный момент замкнутой системы, состоящей из атома и магнита, действительно может изменяться только на величину $n\hbar$, но изменение момента количества движения отдельных частей системы может и не быть равным $n\hbar$.

Рассмотрим теперь p -состояние $x f(r)$; изменение свойства этого состояния в кристаллическом поле исследовано в § 3. Для удобства читателя мы воспроизведем здесь снова рисунки (фиг. 35 и 36), характеризующие кристаллическое поле и положение уровней энергии. Рассмотрим случай, когда поле \mathbf{H}_0 направлено вдоль оси z . В отличие от случая, когда атом находится в s -состоянии, матричные элементы, связывающие p -состояния с возбужденными состояниями, не всегда равны нулю.

Фиг. 36. Уровни энергии в присутствии кристаллического поля, создаваемого зарядами, изображенными на фиг. 35.



С этим связано частичное размораживание орбитального момента в постоянном поле. Для рассматриваемой ориентации поля \mathbf{H}_0 матричный элемент перехода между состоянием $z f(r)$ и основным состоянием равен нулю, а матричный элемент перехода между состоянием $y f(r)$ и основным состоянием отличен от нуля и равен

$$(n | \mathcal{H}_{\text{возм}} | 0) = -\frac{q}{2mc} H_0 \frac{\hbar}{i} \int y f(r) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) x f(r) d\tau =$$

$$= +\frac{q}{2mc} H_0 \frac{\hbar}{i} \int (y f(r))^2 d\tau = -\frac{iq\hbar H_0}{2mc}. \quad (4.63)$$

При получении окончательного результата в этом равенстве мы учли, что функция $y f(r)$ нормирована. Из (4.63) получаем

$$\epsilon_{n0} = \frac{(n | \mathcal{H}_{\text{возм}} | 0)}{E_0 - E_n} = i \frac{q\hbar H_0}{2mc} \frac{1}{\Delta}. \quad (4.64)$$

Легко видеть, что входящий в (4.53) член $\psi_0 \nabla \psi_n - \psi_n \nabla \psi_0$ равен

$$\psi_0 \nabla \psi_n - \psi_n \nabla \psi_0 = (xj - yi) f^2(r). \quad (4.65)$$

Зависящий от возбужденных состояний член в формуле (4.44) мы назовем парамагнитным током и обозначим его через \mathbf{j}_p . Этот член удобно так называть потому, что он, как это будет видно из дальнейшего, приводит к появлению парамагнитного магнитного момента. Последний член в правой части (4.44) мы назовем диамагнитным током и обозначим через \mathbf{j}_d . Для величины \mathbf{j}_p в нашем примере из (4.44), (4.64) и (4.65) находим

$$\mathbf{j}_p = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{q^2}{mc} \frac{H_0}{\Delta} \mathbf{k} \times \mathbf{r} f^2(r), \quad (4.66)$$

а для величины \mathbf{j}_d из (4.44) и (4.54) получаем

$$\mathbf{j}_d = -\frac{q^2}{mc} \frac{1}{2} H_0 \mathbf{k} \times \mathbf{r} |\psi|^2 = -\frac{q^2}{2mc} H_0 (\mathbf{k} \times \mathbf{r}) x^2 f^2(r). \quad (4.67)$$

Очевидно, токи \mathbf{j}_P и \mathbf{j}_D текут по concentрическим окружностям в противоположных направлениях. Однако если $\text{div } \mathbf{j}_P = 0$, то $\text{div } \mathbf{j}_D \neq 0$. Поскольку в стационарном состоянии должно выполняться равенство $\text{div } \mathbf{j} = 0$, где $\mathbf{j} = \mathbf{j}_P + \mathbf{j}_D$, то получается противоречие. Это противоречие связано с применением для вычисления токов \mathbf{j}_P и \mathbf{j}_D не точных волновых функций, учитывающих влияние электрического поля кристалла, а функций нулевого порядка по отношению к возмущению, создаваемому кристаллическим полем. Заряды, которые приводят к смещению атомных уровней, также, конечно, вызывают изменение вида волновых функций. Например, в состоянии $x^2f(r)$, в котором электрон распределен преимущественно вдоль линии, проходящей через положительные заряды, область, в которой находится электрон, будет удлиниться в присутствии внешних зарядов. Та же область для состояния $y^2f(r)$ будет сжиматься. В результате у тока появится радиальная компонента, которая будет усиливать текущий вдоль окружности диамагнитный ток. Однако этот радиальный ток не будет влиять ни на величину химического сдвига (радиальная компонента тока не создает магнитного поля на ядре), ни на величину атомного магнитного момента. Поэтому мы не будем вводить в рассмотрение другие более точные начальные волновые функции.

Соотношение между парамагнитными и диамагнитными токами изменяется при переходе к другим векторным потенциалам \mathbf{A}_0 , соответствующим другому выбору калибровки. Однако полученное нами выражение для тока $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ является точным (точность его определяется величиной, пропорциональной H_0^2) и инвариантным относительно калибровочного преобразования. Поэтому так полезно полученное в § 4 выражение (4.32), поскольку оно справедливо при любой калибровке векторного потенциала \mathbf{A}_0 и любом способе деления тока \mathbf{j}_0 на парамагнитную и диамагнитную части.

Интересно сравнить величины \mathbf{j}_P и \mathbf{j}_D . Из (4.66) и (4.67) получаем

$$\mathbf{j}_D = -\mathbf{j}_P \frac{m}{\hbar^2} x^2 \Delta = -\mathbf{j}_P \frac{\Delta}{(\hbar^2/mx^2)}. \quad (4.68)$$

Здесь величина \hbar^2/mx^2 имеет размерность энергии и сравнима по величине с кинетической энергией электрона, дебройлевская длина волны которого равна x . После подстановки численных значений получаем

$$\mathbf{j}_D = -\mathbf{j}_P \frac{x^2 \Delta}{838}. \quad (4.69)$$

В этом выражении величина x измеряется в ангстремах. Если принять, что $\Delta = 8$ эв (это типичное значение химического сдвига), то \mathbf{j}_P будет больше \mathbf{j}_D при значениях x , меньших 1 Å; при

значениях x , больших 1 Å, \mathbf{j}_D будет больше \mathbf{j}_P . Типичные значения химического сдвига соответствуют величине $x = 1/4$ Å, таким образом преобладает парамагнитный ток. Однако при вычислении магнитных моментов величину x нужно брать равной 1 Å или больше. В этом случае трудно установить, какой из токов является более важным.

Вычислим теперь поля \mathbf{H}_P и \mathbf{H}_D , соответствующие токам \mathbf{j}_P и \mathbf{j}_D :

$$\mathbf{H}_P = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{j}_P}{r^3} d\tau = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{q}{mc^2} \frac{H_0}{\Delta} \int \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{r})}{r^3} f^2(r) d\tau. \quad (4.70)$$

Непосредственный расчет показывает, что x - и y -компоненты поля \mathbf{H}_P равны нулю, а z -компонента не равна нулю:

$$\mathbf{H}_P = \mathbf{k} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{q^2}{mc^2} \frac{H_0}{\Delta} \int \frac{(x^2 + y^2)}{r^3} f^2(r) d\tau. \quad (4.71)$$

Для любой функции $\psi(r)$ среднее значение величины $1/r^3$ определяется выражением

$$\left(\frac{1}{r^3} \right) = \int \frac{1}{r^3} |\psi|^2 d\tau; \quad (4.72)$$

таким образом

$$\int \frac{x^2 f^2(r) d\tau}{r^3} = \left(\frac{1}{r^3} \right) = \int \frac{y^2 f^2(r) d\tau}{r^3}. \quad (4.73)$$

С учетом этого соотношения находим

$$\mathbf{H}_P = \mathbf{k} \frac{\hbar^2}{m} \frac{q^2}{mc^2} \frac{H_0}{\Delta} \left(\frac{1}{r^3} \right). \quad (4.74)$$

Мы замечаем, что поле \mathbf{H}_P направлено вдоль поля \mathbf{H}_0 и пропорционально ему по величине, что соответствует экспериментальным данным.

Диамагнитное поле

$$\mathbf{H}_D = -\frac{q^2}{2mc^2} H_0 \int \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{r})}{r^3} x^2 f^2(r) d\tau \quad (4.75)$$

также направлено вдоль оси z :

$$\mathbf{H}_D = -\frac{kq^2}{2mc^2} H_0 \int \frac{(x^2 + y^2)}{r^3} x^2 f^2(r) d\tau. \quad (4.76)$$

Удобно усреднить поле \mathbf{H}_D по различным ориентациям \mathbf{H}_0 относительно осей координат. Можно показать, что такое усреднение эквивалентно усреднению значений \mathbf{H}_D , соответствующих

ориентациям поля \mathbf{H}_0 вдоль осей x , y и z . С учетом этого находим

$$\mathbf{H}_D = -\frac{1}{3} \frac{q^2}{2mc^2} H_0 \int \frac{[(x^2 + y^2) + (x^2 + z^2) + (y^2 + z^2)]}{r^3} x^2 f(r) d\tau =$$

$$= -\frac{q^2}{3mc^2} H_0 \left(\frac{1}{r} \right). \quad (4.77)$$

Из выражения (4.77) видно, что $\mathbf{H}_D = -\sigma_D \mathbf{H}_0$, где величина σ_D представляет собой диамагнитный вклад в константу химического сдвига σ , равный

$$\sigma_D = \frac{q^2}{3mc^2} \left(\frac{1}{r} \right). \quad (4.78)$$

Это выражение впервые получил Лэмб [8] при рассмотрении экранирующего эффекта заполненных оболочек атомов.

Аналогичным образом можно усреднить \mathbf{H}_P . Однако \mathbf{H}_P равно нулю, когда поле \mathbf{H}_0 направлено вдоль оси x , так как цилиндрически симметричное относительно оси x состояние $x f(r)$ не возмущается. Состояния $y f(r)$ и $z f(r)$ можно считать вырожденными и расположенными на расстоянии Δ выше основного состояния $x f(r)$, поскольку это соответствует типичному случаю химической связи. С учетом этого находим

$$H_P = \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{m} \frac{q^2}{mc^2} \frac{H_0}{\Delta} \left(\frac{1}{r^3} \right). \quad (4.79)$$

Парамагнитный вклад в константу химического сдвига σ_P равен

$$\sigma_P = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{m} \frac{q^2}{mc^2} \frac{1}{\Delta} \left(\frac{1}{r^3} \right). \quad (4.80)$$

Если принять $\Delta = 4,3 \text{ эв}$ и $(1/r^3) = 8,89/a_0^3$, где a_0 — боровский радиус (эти значения соответствуют $2p$ -электронам фтора в молекуле F_2), то получим $\sigma_P = -20 \cdot 10^{-4}$. Величина σ_D обычно равна 10^{-5} . Мы видим, что значение σ_P сравнимо с изменениями σ , наблюдаемыми в соединениях фтора, в то время как значение σ_D слишком мало по сравнению с наблюдаемыми изменениями. Именно вследствие этого область изменения значений химического сдвига для фтора значительно больше, чем для протонов.

Большие химические сдвиги для фтора связаны с размораживанием орбитального момента магнитным полем. Чем меньше значение Δ , тем эффективнее происходит размораживание.

Поясним теперь причину возникновения химических сдвигов в s -состояниях. Этим состояниям соответствуют не зависящие от углов радиальные волновые функции. Поскольку сила, действующая на электрон со стороны магнитного поля, перпенди-

кулярна направлению его движения, она вызывает медленное вращение электронной оболочки, подобное вращению плоскости колебаний маятника Фуко под действием кориолисовой силы.

Из вышеизложенного видно, что при любых разумных значениях Δ диамагнитный член дает лишь очень небольшой вклад в величину сдвига.

Рассмотрим теперь парамагнитный и диамагнитный вклады в магнитный момент атома

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2c} \int \mathbf{r} \times \mathbf{j}_0 d\tau. \quad (4.81)$$

Сравним его с экранирующим полем

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{j}_0}{r^3} d\tau. \quad (4.82)$$

Благодаря наличию множителя $1/r^3$ поле \mathbf{H} очень чувствительно к токам, протекающим вблизи ядра. Формулы для экранирующего поля отличаются от формул для усредненной восприимчивости χ только радиальными средними. Обозначим вклады парамагнитных и диамагнитных токов в магнитную восприимчивость χ через χ_P и χ_D . Тогда

$$\chi = \chi_P + \chi_D, \quad \mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_0. \quad (4.83)$$

После усреднения по всем возможным ориентациям находим

$$\chi_P = \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{m} \frac{q^2}{mc^2} \frac{1}{\Delta},$$

$$\chi_D = -\frac{1}{6} \frac{q^2}{mc^2} \bar{r}^2.$$

Анизотропия обуславливает существенную часть средних значений величин χ_P и χ_D . Сравнивая χ_P и χ_D , получаем

$$\chi_D = -\chi_P \frac{\hbar^2}{m} \frac{\bar{r}^2}{2} \Delta = -\chi_P \frac{\bar{r}^2}{2} \frac{\Delta}{8 \text{ эв}}, \quad (4.84)$$

где r измеряется в ангстремах, а Δ — в электронвольтах. В типичных случаях $\sqrt{\bar{r}^2} \approx 1 \text{ \AA}$ и $\Delta \approx 8 \text{ эв}$. Отсюда следует, что $\chi_D \approx -\chi_P$. Какой из этих членов больше, можно определить только при проведении дополнительного исследования. Отметим, в частности, что хотя ток \mathbf{j}_P и дает преобладающий по величине вклад в константу химического сдвига, он не всегда является главным фактором, определяющим магнитную восприимчивость. Магнитная восприимчивость зависит от токов, протекающих на больших расстояниях от ядра. Поэтому она в значительно большей степени, чем химический сдвиг, определяется диамагнитными токами, которые наиболее сильны на больших расстояниях от ядра.

Важно помнить, что выбранная нами калибровка соответствует отсчету орбитального момента относительно начала координат. При *точном* решении задачи эта калибровка не имеет никаких преимуществ по сравнению с другими возможными калибровками. Однако с точными решениями приходится иметь дело очень редко. При вычислениях с приближенными решениями с физической точки зрения кажется более разумной калибровка, соответствующая отсчету входящего в возмущение орбитального момента от наиболее существенного в рассматриваемой задаче центра сил. Поскольку вычисление проводится с приближенными волновыми функциями, такая калибровка позволяет точнее учесть сильное взаимодействие электрона с атомом и приводит к ошибкам только при учете более слабого взаимодействия электрона с кристаллическим полем.

Вычисление химических сдвигов в молекулах представляет собой очень сложную задачу вследствие трудностей учета химических связей, характеризующихся двумя центрами сил (в случае парной связи), по одному на каждое ядро. Единственный простой приближенный способ решения этой задачи основан на рассмотрении атомов в первом приближении как не взаимодействующих и отождествлении энергий возбуждения связей с энергиями возбуждения молекулы. При этом эффекты ионного характера могут быть учтены путем применения ненормированных атомных волновых функций. Поппл [9] исследовал эту задачу методом Лондона. Его результат можно получить также при помощи теории возмущений. Аналогичная задача, возникающая при вычислении g -сдвигов, рассмотрена в гл. 7.

При исследовании таких молекул, как молекула бензола, важную роль играют межатомные токи. В этих задачах выделяют центр *молекулярных* сил, т. е. калибровку выбирают таким образом, чтобы величина L_z представляла собой орбитальный момент относительно цилиндрической оси симметрии молекулы. Для бензола эта ось совпадает с осью симметрии шестого порядка. Вокруг этой оси течет только диамагнитный ток. Этот ток протекает по бензольному кольцу и создает магнитное поле в точках, где находятся протоны, которое приводит к появлению химических сдвигов. Оно неэквивалентно, конечно, полю диполя, так как расстояния протонов от бензольного кольца сравнимы по величине с радиусом кольца. С другой стороны, когда токи $j(\mathbf{r})$ локализованы на атомах или на связях, размеры которых малы по сравнению с расстояниями от них до рассматриваемого ядра, магнитное поле, создаваемое этими токами на ядре, можно рассматривать как поле диполя.

В жидкостях после усреднения по случайным ориентациям молекул химические сдвиги исчезают, если только сами атомные

восприимчивости не зависят от ориентации молекул относительно постоянного поля.

Важный вклад в химический сдвиг вносят замкнутые атомные оболочки внешних по отношению к рассматриваемому ядру атомов. Этот вклад в жидкостях равен нулю. Можно показать, что этот результат обусловлен тем, что токи заполненных оболочек не зависят от ориентации молекул относительно поля \mathbf{H}_0 . Необходимо подчеркнуть, что при применении *приближенных* методов вычисления экранирующего поля замкнутых оболочек нужно соблюдать особую осторожность, поскольку в этом случае парамагнитный и диамагнитный вклады могут оказаться большими. Их алгебраическая сумма (которая при точном решении равна нулю для жидкостей) при приближенном вычислении может оказаться не равной нулю. Поэтому при вычислениях всегда полезно: 1) оценивать токи $j_0(\mathbf{r})$ на основе физических соображений, 2) выбирать калибровку для каждого атомного тока так, чтобы вызывающее его возмущение $\mathcal{H}_{\text{возм}}$ содержало момент количества движения, определенный относительно наиболее важного центра атомных сил, 3) исключать из расчетов все токи, которые должны давать результат, строго равный нулю.

В заключение подчеркнем еще раз, что для удаленного атома невозможно заранее установить, диамагнитен или парамагнитен его момент; необходим точный учет энергии возбуждения атома и его среднеквадратичного радиуса. Более того, например, *парамагнитный* момент внешнего атома может создавать как парамагнитное, так и диамагнитное экранирующее магнитное поле, в зависимости от того, какой ориентации соединяющего два ядра вектора относительно поля \mathbf{H}_0 соответствует наибольшее значение анизотропного момента — параллельной или перпендикулярной.

Все приведенные выше выражения получены для одного электрона. Чтобы перейти к более общему случаю N электронов, припишем всем зависящим от координат электрона величинам индекс j , принимающий значения от 1 до N . При этом величины \mathbf{A}_{0j} и \mathbf{A}_{nj} будут определяться теперь уравнениями

$$\nabla_j \times \mathbf{A}_{0j} = \mathbf{H}_0, \quad \nabla_j \times \mathbf{A}_{nj} = \mathbf{H}_n. \quad (4.85)$$

Обычно эти величины равны

$$\mathbf{A}_{nj} = \frac{\mu \times \mathbf{r}_j}{r_j^3}, \quad \mathbf{A}_{0j} = \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}). \quad (4.86)$$

Здесь вектор \mathbf{R} определяет начало отсчета. Если определить далее величину π_j выражением

$$\pi_j = \frac{\hbar}{i} \nabla_j - \frac{q}{c} \mathbf{A}_{0j}, \quad (4.87)$$

то гамильтониан, учитывающий внешнее магнитное поле и магнитное поле ядер, будет иметь вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \left(\pi_j - \frac{q}{c} \mathbf{A}_{nj} \right)^2 + V. \quad (4.88)$$

Введем теперь в рассмотрение точную волновую функцию задачи для N электронов в *отсутствии* взаимодействия с ядрами Ψ , удовлетворяющую уравнению

$$\left(\frac{1}{2m} \sum_j \pi_j^2 + V \right) \Psi = E \Psi. \quad (4.89)$$

Эта функция зависит от координат \mathbf{r}_j всех N электронов. Определим через нее обусловленный j -м электроном ток в виде

$$\mathbf{J}_{0j}(\mathbf{r}_j) = \int \left\{ \frac{\hbar q}{2mi} (\Psi^* \nabla_j \Psi - \Psi \nabla_j \Psi^*) - \frac{q}{mc} \mathbf{A}_{0j} \Psi^* \Psi \right\} d\tau_1 \dots d\tau_{j-1} d\tau_{j+1} \dots d\tau_N. \quad (4.90)$$

Функция \mathbf{J}_{0j} зависит только от одного вектора \mathbf{r}_j , так как в правой части (4.90) интегрирование выполняется по координатам всех остальных электронов. С учетом равенства (4.90) находим

$$E_{\text{возм}} = -\mu \cdot \frac{1}{c} \sum_j \int \frac{\mathbf{r}_j \times \mathbf{J}_{0j}(\mathbf{r}_j)}{r_j^3} d\tau_j. \quad (4.91)$$

Необходимую для вычисления тока функцию Ψ можно найти при помощи теории возмущений. Если ввести в рассмотрение функции Ψ_0 , Ψ_n , являющиеся собственными функциями гамильтониана \mathcal{H}_0 в отсутствие внешнего поля и соответствующие собственным значениям E_0 и E_n :

$$\left(\sum_j -\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} + V \right) \Psi_0 = E_0 \Psi_0, \quad \left(\sum_j -\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} + V \right) \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (4.92)$$

то с точностью до членов первого порядка по H_0 функцию Ψ можно записать в виде

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_n \frac{(n | \mathcal{H}_{\text{возм}} | 0)}{E_0 - E_n} \Psi_n, \quad (4.93)$$

где

$$\mathcal{H}_{\text{возм}} = -\frac{q}{2mc} \sum_j (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}_{0j} + \mathbf{A}_{0j} \cdot \mathbf{p}_j); \quad (4.94)$$

здесь $\mathbf{p}_j = (\hbar/i) \nabla_j$.

Для получения решения в явном виде необходимо выбрать электронные волновые функции Ψ_0 , Ψ_n в удобном виде. Обычно эти функции выбирают в виде произведений одноэлектронных или (для учета ковалентных связей) двухэлектронных функций. Хотя индекс j нумерует электроны, равенство (4.91) во многих случаях можно записать в таком виде, в котором суммирование по электронам заменяется суммированием по *орбитам*, что позволяет разделить вклады от электронов замкнутых оболочек и от валентных электронов.

Рассмотренная выше формальная теория очень полезна для выяснения физического смысла химических сдвигов. Конечный результат можно выразить более компактно одной формулой, как это сделал Рэмси. Для этого выделим из (4.91) выражение, определяющее магнитное поле:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c} \sum_j \int \frac{\mathbf{r}_j \times \mathbf{J}_{0j}(\mathbf{r}_j)}{r_j^3} d\tau_j. \quad (4.95)$$

Подставляя сюда \mathbf{J}_{0j} из (4.90), Ψ из (4.93) и (4.94) и учитывая, что $\text{div}_j \mathbf{A}_{0j} = 0$, после соответствующих алгебраических выкладок получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \frac{q^2 \hbar}{m^2 c^2} \sum_n (E_n - E_0)^{-1} \left[\left(0 \left| \sum_j \frac{\mathbf{L}_j}{r_j^3} \right| n \right) \left(n \left| \sum_k \mathbf{A}_{0k} \cdot \mathbf{p}_k \right| 0 \right) + \right. \\ & \left. + \left(0 \left| \sum_k \mathbf{A}_{0k} \cdot \mathbf{p}_k \right| n \right) \left(n \left| \sum_j \frac{\mathbf{L}_j}{r_j^3} \right| 0 \right) \right] - \frac{q^2}{mc^2} \left(0 \left| \sum_j \mathbf{r}_j \times \mathbf{A}_{0j} \right| 0 \right), \end{aligned} \quad (4.96)$$

или, положив $\mathbf{A}_{0k} = \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}_k$ и $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$, найдем

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & H_0 \frac{q^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_n \frac{1}{E_n - E_0} \left[\left(0 \left| \sum_j \frac{\mathbf{L}_j}{r_j^3} \right| n \right) \left(n \left| \sum_k L_{zk} \right| 0 \right) + \right. \\ & \left. + \left(0 \left| \sum_k L_{zk} \right| n \right) \left(n \left| \sum_j \frac{\mathbf{L}_j}{r_j^3} \right| 0 \right) \right] - \\ & - \frac{q^2}{2mc^2} H_0 \left(0 \left| \sum_j \left[\frac{\mathbf{k}(x_j^2 + y_j^2)}{r_j^3} - \frac{i x_j z_j}{r_j^3} - \frac{i y_j z_j}{r_j^3} \right] \right| 0 \right). \end{aligned} \quad (4.97)$$

Вместо того чтобы вычислять сначала зависимость плотности токов от координат, как мы делали выше в рассмотренных примерах, можно сразу вычислять химические сдвиги, используя выражение (4.97).

§ 6. Взаимодействие электронных спинов

В случае когда спины отдельных атомов не равны нулю (в парамагнитных и ферромагнитных веществах), взаимодействие между спинами приводит к эффектам в первом порядке теории возмущений. Примером может служить найтовский сдвиг (изменение резонансных частот в металлах по сравнению с изоляторами)¹⁾. В диамагнитных веществах взаимодействие между спинами проявляется лишь во втором порядке теории возмущений. Это взаимодействие обуславливает связь между ядрами через электроны (косвенную связь). Оно приводит также к появлению тонкой структуры резонансных линий в жидкостях и к *сужению* или *уширению* резонансных линий в твердых веществах. Например, косвенная связь в 10 раз уширяет резонансную линию в металлическом индии по сравнению с шириной линии, рассчитанной с учетом только прямого диполь-дипольного взаимодействия. Однако вклад в химические сдвиги от спинов электронов в диамагнитных веществах равен нулю. Мы рассмотрим этот вопрос в конце § 8 этой главы.

Рассмотрим магнитную связь между электроном и ядром. Если электронный и ядерный магнитные моменты μ_e и μ_n достаточно удалены друг от друга, то можно ожидать, что их взаимодействие будет хорошо описываться гамильтонианом для двух магнитных диполей

$$\mathcal{H} = \frac{\mu_e \cdot \mu_n}{r^3} - \frac{3(\mu_e \cdot r)(\mu_n \cdot r)}{r^5}, \quad (4.98)$$

где r — радиус-вектор, проведенный от ядра к электрону. Можно ожидать, что для p -, d - и других состояний электрона, обладающих отличным от нуля орбитальным моментом, выражение (4.98) будет давать хорошее приближение. Однако в случае s -состояний электронная волновая функция не равна нулю на малых расстояниях от ядра. Для таких малых расстояний применимость дипольного приближения сомнительна. Детальные исследования подтверждают правильность этого вывода. Для проведения вычислений в первом порядке теории возмущений усредним \mathcal{H} по волновой функции электрона в s -состоянии $u(r)$. После такого усреднения в выражении (4.98) появятся члены, аналогичные членам A , B , C , D , E и F , рассмотренным при анализе уширения линии в жесткой решетке (см. гл. 3, § 2). Исследуем сначала член, аналогичный A , зависимость которого от угла и расстояния имеет вид $(1 - 3 \cos^2 \theta)/r^3$. Среднее значение такого

члена с точностью до постоянного множителя равно

$$\int \frac{u^2(r)}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) r^2 dr d\Omega, \quad (4.99)$$

где Ω — телесный угол. Если в этом выражении выполнить сначала интегрирование по углам, то оно обратится в нуль. С другой стороны, при выполнении сначала интегрирования по r интеграл логарифмически расходится при $r \rightarrow 0$, т. е. при $r \approx 0$ $u^2(r) = u^2(0) \neq 0$. Поскольку интеграл обращается либо в нуль, либо в бесконечность в зависимости от способа интегрирования, очевидно, нельзя просто пренебрегать вкладом в интеграл от области малых значений r .

Из изложенного очевидно, что дипольное приближение, вообще говоря, несправедливо. Оно не учитывает двух важных эффектов. Прежде всего ядро имеет конечные размеры. Магнитный момент ядра частично обусловлен вращением ядра как целого; этому магнитному моменту соответствуют ядерные токи, распределенные по всему объему ядра. Поскольку частицы в ядре движутся со скоростями, значительно превышающими скорости атомных электронов (уровни энергии ядра распределены в более широком интервале, чем уровни энергии атомных электронов), с точки зрения электронов спиновые моменты ядерных частиц также распределены непрерывно по всему объему ядра. Во-вторых, вычисления, проводимые с помощью релятивистской теории (уравнение Дирака), показывают, что на расстоянии от ядра e^2/mc^2 (эта величина представляет собой классический радиус электрона r_0 и равна $3 \cdot 10^{-13}$ см) взаимодействие электрона с ядром существенно изменяется. Электрон не может сблизиться с ядром на расстояние меньше r_0 . Радиусы ядер приближенно определяются формулой

$$r = 1,5 \cdot 10^{-13} A^{1/3} \text{ см}, \quad (4.100)$$

из которой видно, что размеры ядра сравнимы с размерами электрона.

Независимо от всех этих замечаний необходимость применения релятивистской теории, конечно, следует из того факта, что потенциальная энергия электрона вблизи ядра $\sim mc^2$.

Мы рассмотрим сначала взаимодействие электрона с ядром с классической точки зрения, а затем дадим краткое пояснение, как эту задачу можно решить при помощи уравнения Дирака. Полученную при рассмотрении химических сдвигов теорему о связи между токами и магнитными полями можно применить для вычисления вклада во взаимодействие между ядром и электроном, обусловленного вращением ядра как целого. Наконец, поскольку распределение магнитного момента в объеме ядра

¹⁾ См. литературу в разделе «Ядерный магнитный резонанс в металлах» библиографии.

(создаваемое спиновыми моментами ядерных частиц) эквивалентно распределению токов, в классическом рассмотрении можно учесть и вклад в магнитное взаимодействие от спина ядра. Таким образом, этот простой подход в действительности является строгим в нерелятивистском случае.

Заменим ядро частицей с зарядом q , движущейся по окружности радиуса a со скоростью v . Эта частица эквивалентна витку тока, величина которого равна $(q/c)(1/T)$, где T — период вращения. Усредненное по пространственному распределению электрона $|u(r)|^2$ значение z -компоненты создаваемого ядром поля H_z будет равно

$$\bar{H}_z = \int H_z(r) |u(r)|^2 d\tau, \quad (4.101)$$

где $H_z(r)$ — поле витка тока. Ось z направлена перпендикулярно плоскости витка. Можно показать, что другие компоненты поля H исчезают при усреднении, так как в s -состоянии величина $|u(r)|^2$ сферически симметрична. Если провести сферу радиуса a вокруг центра витка, то поле $H_z(r)$ можно выразить через скалярный потенциал как в области $r < a$, так и в области $r > a$. Легко показать, что вклад в интеграл от внешней по отношению к этой сфере области исчезает при интегрировании по углам. Если представить скалярный потенциал внутри сферы в виде суммы произведений сферических гармоник на радиальные функции, то вклад в интеграл от всех членов суммы, за исключением первого (которому соответствует постоянное поле внутри сферы), будет равен нулю. Этот первый член легко определить, если учесть, что только он отличен от нуля при $r = 0$. Поэтому выражение (4.101) можно записать в виде

$$\bar{H}_z = \int_0^a H_c u^2(r) d\tau, \quad (4.102)$$

где H_c — поле в центре сферы. Выражение (4.102) можно упростить, если учесть, что в пределах ядра функция $u(r)$ изменяется очень мало. Тогда получим приближенное выражение

$$\bar{H}_z = H_c u^2(0) \frac{4\pi}{3} a^3. \quad (4.103)$$

Поле в центре витка тока

$$H_c = \frac{q}{c} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r^3} = \frac{q}{c} \frac{v}{a^2} \mathbf{k}. \quad (4.104)$$

Магнитный момент ядра μ_n равен $i\pi a^2$, где i — „ток“, поэтому

$$\mu_n = \frac{q}{c} \frac{1}{T} \pi a^2 \mathbf{k} = \mathbf{k} \frac{qav}{2c}. \quad (4.105)$$

Таким образом,

$$H_c = \frac{2\mu_n}{a^3}. \quad (4.106)$$

Подставляя это значение в (4.103), находим

$$\mathbf{k} \bar{H}_z = \frac{8\pi}{3} \mu_n u^2(0). \quad (4.107)$$

Тогда эффективная энергия взаимодействия между магнитным моментом электрона и ядерным магнитным моментом равна

$$E = -\frac{8\pi}{3} \mu_e \cdot \mu_n u^2(0). \quad (4.108)$$

Для описания этого взаимодействия удобно ввести в гамильтониан член

$$\mathcal{H} = -\frac{8\pi}{3} \mu_e \cdot \mu_n \delta(\mathbf{r}), \quad (4.109)$$

где вектор \mathbf{r} определяет положение электрона относительно ядра, а $\delta(\mathbf{r})$ — δ -функция Дирака. Входящие в (4.109) величины магнитных моментов можно выразить через ядерный и электронный спины \mathbf{I} и \mathbf{S} . Гиромагнитное отношение для электрона обозначим $-\gamma_e$; для ядер γ_n может принимать положительные и отрицательные значения. В соответствии с этим можно написать

$$\begin{aligned} \mu_e &= -\gamma_e \hbar \mathbf{S}, \\ \mu_n &= \gamma_n \hbar \mathbf{I}. \end{aligned} \quad (4.110)$$

Тогда выражение (4.109) принимает вид

$$\mathcal{H} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}). \quad (4.111)$$

В выражение (4.108) не входит радиус ядерной орбиты. Очевидно, оно справедливо также в тех случаях, когда круговые токи распределены в объеме. Более того, поскольку распределение спина внутри ядра эквивалентно распределению токов в объеме ядра, при подстановке экспериментальных значений γ_n и \mathbf{I} это выражение будет автоматически учитывать внутренний спин ядра. Поэтому выражение (4.111) является вполне общим. Если нельзя пренебречь изменением величины $u(\mathbf{r})$ в пределах ядра, то получится несколько иной результат. Поэтому отношение энергии взаимодействия для двух изотопных ядер, в которых распределение токов различно, не будет точно равно отношению магнитных моментов этих ядер. С этим связаны так называемые сверхтонкие аномалии.

При помощи уравнения Дирака можно получить более точное выражение для энергии взаимодействия магнитных моментов ядра и электрона. Мы приведем лишь основные этапы

вывода, предоставив читателю самостоятельно разбираться в деталях. Дираковский гамильтониан электрона (заряд электрона равен $-e$) имеет вид

$$\mathcal{H} = -\alpha \cdot (c\mathbf{p} + e\mathbf{A}) - \beta mc^2 + V, \quad (4.112)$$

где α и β — четырехрядные матрицы, V — потенциальная энергия электрона, \mathbf{A} — векторный потенциал. Матрицы α и β можно выразить через двухрядную матрицу Паули σ и двухрядную единичную матрицу 1 :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.113)$$

Волновые функции Ψ , являющиеся решениями уравнения (4.112), можно записать в виде столбца, состоящего из двух функций Ψ_1 и Ψ_2 :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}, \quad (4.114)$$

каждая из которых в свою очередь также является столбцом, состоящим из двух обычных функций.

Собственные значения гамильтониана \mathcal{H} можно представить в виде

$$E = E' + mc^2. \quad (4.115)$$

Для неподвижной свободной частицы $E' = 0$. Если теперь ввести в рассмотрение оператор

$$\pi = c\mathbf{p} + e\mathbf{A} \quad (4.116)$$

и величину V/e обозначить через φ , то релятивистские уравнения для движущегося в кулоновском поле электрона можно записать в виде

$$\begin{aligned} (E' + e\varphi + 2mc^2)\Psi_1 + \sigma \cdot \pi \Psi_2 &= 0, \\ (E' + e\varphi)\Psi_2 + \sigma \cdot \pi \Psi_1 &= 0, \end{aligned} \quad (4.117)$$

где $\varphi = e/r$ — потенциал поля ядра.

Хорошо известно, что в нерелятивистском случае Ψ_1 много меньше Ψ_2 . Поэтому Ψ_2 обычно называют «большой компонентой». В s -состоянии атома водорода Ψ_2 много больше чем Ψ_1 даже вблизи ядра. Чтобы получить гамильтониан \mathcal{H}' для Ψ_2 с хорошей степенью точности, можно исключить Ψ_1 и положить

$$\mathcal{H}'\Psi_2 = E'\Psi_2. \quad (4.118)$$

После соответствующих выкладок получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \frac{1}{E' + e\varphi + 2mc^2} [c^2 p^2 + e^2 A^2 + 2ec\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - \\ & - iec \operatorname{div} \mathbf{A} + ehc\sigma \cdot \nabla \times \mathbf{A}] + \\ & + \frac{ehc}{(E' + e\varphi + 2mc^2)^2} [ie\mathbf{E} \cdot \mathbf{A} + ic\mathbf{E} \cdot \mathbf{p} - c\sigma \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} - e\sigma \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{A}], \end{aligned} \quad (4.119)$$

где \mathbf{E} — действующее на электрон со стороны ядра электрическое поле. В данном случае нас интересуют только два члена

$$\frac{1}{E' + e\varphi + 2mc^2} ehc\sigma \cdot \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.120a)$$

и

$$\frac{1}{(E' + e\varphi + 2mc^2)^2} e^2 hc\sigma \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{A}. \quad (4.121a)$$

В рассматриваемой задаче связь с ядром можно задать с помощью векторного потенциала $\mathbf{A} = \mu_n \times \mathbf{r}/r^3$. Следовательно, величина $\nabla \times \mathbf{A}$ представляет собой просто магнитное поле ядра, рассчитанное в дипольном приближении. До тех пор пока $e\varphi \ll 2mc^2$, выражение (4.120a) совпадает с (4.98) и зависит от расстояния как $1/r^3$. Однако если r настолько мало, что $e\varphi \sim 2mc^2$, то положение меняется. Заменив $e\varphi$ на e^2/r , умножив числитель и знаменатель в (4.120a) на r и используя обозначение $e^2/mc^2 = r_0$ (классический радиус электрона), получим, пренебрегая величиной E' ,

$$\left(\frac{2r}{2r + r_0} \right) \frac{eh}{2mc} \sigma \cdot \nabla \times \mathbf{A}. \quad (4.120b)$$

Теперь при расчете поля \mathbf{H}_z вычисление радиального интеграла не приводит к бесконечности, а при интегрировании выражения (4.120b) по углам получается, очевидно, нуль.

Выражение (4.121a) можно переписать в виде

$$\left(\frac{2r}{2r + r_0} \right)^2 \frac{e^3 hc}{(2mc^2)^2} \sigma \cdot \left[\frac{\mathbf{r}}{r^3} \times \left(\frac{\mu_n \times \mathbf{r}}{r^3} \right) \right]. \quad (4.121b)$$

Множитель в квадратных скобках зависит от расстояния как $1/r^4$. Можно показать, что при $r \gg r_0$ выражение (4.121b) будет в r/r_0 раз меньше, чем (4.120b). Однако при $r \leq r_0$ выражение (4.121b) зависит от расстояния более слабо (вблизи $r=0$ оно зависит от расстояния как $1/r^2$). Поэтому при интегрировании этого члена по r получается конечное выражение. Этот член не обращается также в нуль при интегрировании по углам для s -состояния и обуславливает появление энергии взаимодействия вида (4.108).

Обусловленные членами вида (4.120б) и (4.121б) эффекты можно получить и в нерелятивистском рассмотрении, вводя в гамильтониан взаимодействие вида (4.108) и обрывая интегрирование в радиальном интеграле (4.99) на расстояниях, равных классическому радиусу электрона (это необходимо для устранения расходимости интеграла при $r \rightarrow 0$). Для соблюдения последнего требования можно умножить дипольное взаимодействие на $2r/(2r+r_0)$ и проводить интегрирование по r от 0.

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых важных эффектов, обусловленных взаимодействием между спинами электронов и ядрами. Сначала рассмотрим эффекты, возникающие в первом порядке теории возмущений, а затем эффекты второго порядка теории возмущений. Дальнейшее обсуждение эффектов первого порядка теории возмущений дано в гл. 7.

§ 7. Найтовский сдвиг¹⁾

Найтовский сдвиг назван по имени впервые наблюдавшего его профессора У. Найта. Найт нашел, что резонансная частота ядер Cu^{63} в металлической меди на 0,23% выше резонансной частоты этих же ядер в диамагнитном CuCl при условии, что оба резонанса наблюдаются в одном и том же постоянном поле. Этот сдвиг на порядок величины больше химических сдвигов в различных диамагнитных веществах, поэтому его разумно связать со свойствами металла. Дальнейшие исследования показали, что подобные сдвиги наблюдаются во всех металлах, и выявили четыре основных свойства найтовских сдвигов. Для характеристики этих свойств удобно ввести следующие обозначения: ω_m и ω_d — резонансные частоты в металлах и диамагнетиках при одинаковом постоянном магнитном поле; изменение резонансной частоты $\Delta\omega$ определяется равенством

$$\omega_m = \omega_d + \Delta\omega. \quad (4.122)$$

Обнаружены следующие свойства найтовских сдвигов:

1. Величина $\Delta\omega$ положительна (было найдено несколько исключений из этого правила, но мы пока не будем их рассматривать).
2. При изменении ω_d (которое осуществляется путем соответствующего изменения постоянного поля) относительный сдвиг $\Delta\omega/\omega_d$ не изменяется.
3. Относительный сдвиг почти не зависит от температуры.
4. Относительный сдвиг обычно увеличивается с увеличением заряда ядра Z .

¹⁾ См. литературу в разделе «Ядерный магнитный резонанс в металлах» библиографии.

Металлы обладают слабыми парамагнитными свойствами. Поэтому сдвиг резонансной частоты можно было бы попытаться объяснить втягиванием магнитных силовых линий внутрь образца. Однако магнитная восприимчивость металлов слишком мала ($\sim 10^{-6}$ ед. СГС на единицу объема), чтобы объяснить такой большой эффект. Кроме того, как будет видно из дальнейшего, величина найтовского сдвига связана не с усредненным по объему значением локального магнитного поля, так как ядра занимают определенные места в кристаллической решетке, вблизи которых электроны проводят большую часть времени под влиянием сильного притягивающего поля ядерных зарядов.

Для правильного объяснения найтовских сдвигов необходимо рассматривать магнитные поля на ядрах, обусловленные сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости, находящимися в s -состоянии по отношению к данному ядру. Мы можем считать, что в металле каждый электрон непрерывно перескакивает с атома на атом, так что данное ядро испытывает взаимодействие со многими электронами. Поэтому магнитное поле на ядре определяется усредненным по ориентациям электронных спинов сверхтонким взаимодействием. В отсутствие внешнего поля спины электронов ориентированы хаотически и магнитное поле на ядре равно нулю. При наложении постоянного поля H_0 электронные спины поляризуются, и обусловленное сверхтонким взаимодействием магнитное поле на ядре отличается от нуля. Поскольку сверхтонкое взаимодействие ядра с s -электроном приводит к появлению магнитного поля на ядре, параллельного электронному магнитному моменту¹⁾, а суммарный магнитный момент электронов металла направлен параллельно H_0 , действующее на ядро со стороны электронов магнитное поле будет направлено параллельно H_0 . Поэтому фактически действующее на ядро магнитное поле будет больше, чем H_0 . Так как сдвиг частоты пропорционален степени поляризации электронных спинов, он пропорционален также H_0 или ω_d . Более того, поскольку поляризация электронов не зависит от температуры (спиновый парамагнетизм сильно вырожденного электронного газа не зависит от температуры), и сдвиг частоты не зависит от температуры. Наконец, увеличение сдвига с увеличением Z обусловлено тем, что плотность волновой функции на ядре возрастает с увеличением Z , как хорошо известно из данных по сверхтонкому расщеплению атомных уровней.

Из проведенного выше анализа видно, что сверхтонкое взаимодействие обладает всеми свойствами, необходимыми для

¹⁾ Зависимость взаимодействия от взаимной ориентации ядерных и электронных спинов легко определить, если заменить ядро витком тока.

объяснения основных свойств найтовских сдвигов. Перейдем теперь к более детальному рассмотрению найтовских сдвигов.

Рассмотрим систему ядерных магнитных моментов, связанных сверхтонким взаимодействием с электронами. Вследствие относительной слабости этого взаимодействия его можно учесть на основе теории возмущений, выбирая в качестве невозмущенных волновых функций волновые функции не связанных между собой ядерных спинов и электронов. В действительности можно обойтись без определения явного вида волновых функций ядерных спинов, так как взаимодействие приводит просто к появлению действующего на ядро эффективного магнитного поля, параллельного приложенному полю. Определение невозмущенных волновых функций электронов представляет собой очень трудную задачу. Эту задачу строго решить невозможно, так как каждый электрон сильно связан с другими электронами дальнедействующим кулоновским взаимодействием. Поэтому мы вынуждены решать задачу приближенным методом, предполагая, что электроны не взаимодействуют (или по крайней мере слабо взаимодействуют) друг с другом.

Бом и Пайнс [10] показали, что такое предположение в значительной степени теоретически обосновано. С помощью канонического преобразования им удалось показать, что главный эффект кулоновского взаимодействия состоит в появлении коллективных, или плазменных колебаний электронов, обладающих настолько высокими основными частотами, что систему электронов при обычных условиях можно считать находящейся в основном плазменном состоянии. Однако каждая частица может совершать еще индивидуальное движение. Взаимодействия же между частицами в основном плазменном состоянии можно рассматривать как слабые, экспоненциально уменьшающиеся с увеличением расстояния между частицами. Поэтому при рассмотрении низкоэнергетических процессов, при которых плазменные колебания не возбуждаются, электроны можно считать слабо взаимодействующими друг с другом.

Таким образом, рассматриваемую систему можно описать гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_{en}, \quad (4.123)$$

где \mathcal{H}_e — гамильтониан слабо взаимодействующих электронов, \mathcal{H}_n — гамильтониан, включающий в себя зеемановскую энергию ядер в постоянном поле H_0 и энергию магнитного дипольного взаимодействия между ядрами, а \mathcal{H}_{en} — гамильтониан магнитного взаимодействия между ядерными и электронными спинами.

Мы не учитываем взаимодействие ядер с орбитальным движением электронов, так как оно приводит к эффектам, сравни-

мым по порядку величины с химическими сдвигами. (Вообще говоря, эффект орбитального движения электронов в металле должен несколько отличаться от такого же эффекта в диэлектрике, так как в металле электроны почти свободны, а в диэлектрике они связаны.)

Можно показать, что вклад в найтовский сдвиг обычного дипольного взаимодействия между ядерными и электронными спинами [см. (4.98)] равен нулю для металлов с кубической решеткой. Для некубических металлов этот вклад не равен нулю и зависит от ориентации поля H_0 относительно кристаллографических осей. Поскольку магнитный резонанс в металлах обычно наблюдается на порошкообразных образцах (для обеспечения достаточно глубокого проникновения переменного магнитного поля в глубь образца), это анизотропное взаимодействие приводит к уширению резонансной линии. Для простоты предположим, что электроны и ядра связаны взаимодействием вида

$$\mathcal{H}_{en} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \sum_{j,l} \mathbf{I}_j \mathbf{S}_l \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j), \quad (4.124)$$

где \mathbf{r}_l — радиус-вектор l -го электрона, а \mathbf{R}_j — радиус-вектор j -го ядра. Поскольку мы приняли, что электроны и ядра лишь слабо связаны, полную волновую функцию ψ можно записать в виде произведения многочастичной волновой функции электронов ψ_e и волновой функции ядер ψ_n :

$$\psi = \psi_e \psi_n. \quad (4.125)$$

(Эта волновая функция, конечно, является точной, когда \mathcal{H}_{en} равно нулю.) Вычислим теперь поправку к энергии E_{en} в первом порядке теории возмущений

$$E_{en} = \int \psi^* \mathcal{H}_{en} \psi d\tau_e d\tau_n. \quad (4.126)$$

Здесь $d\tau_e$ и $d\tau_n$ обозначают, что интегрирование выполняется по электронным и ядерным (пространственным и спиновым) координатам. Конечно, нас интересует влияние энергии (4.124) на переходы ядерной системы из одного состояния ψ_n в другое состояние ψ_n' . Поскольку это переходы в ядерной системе, электронное состояние ψ_e не изменяется. Чтобы определить энергию ядерного перехода $E_{en} - E_{en'}$, нужно вычислить как E_{en} , так и $E_{en'}$; последнее связано с интегрированием по электронным координатам. Поэтому мы сначала вычислим интеграл по электронным координатам

$$\mathcal{H}'_{en} = \int \psi_e^* \mathcal{H}_{en} \psi_e d\tau_e, \quad (4.127)$$

что является, конечно, первым шагом при вычислении интеграла (4.126), поскольку волновая функция ψ представляется произведением $\psi_e \psi_n$ и $\psi_e \psi_{n'}$ для состояний, соответствующих энергиям E_{en} и $E_{en'}$. Интеграл (4.127) мы обозначили \mathcal{H}'_{en} , чтобы подчеркнуть, что по отношению к ядерным координатам он должен рассматриваться как оператор.

Если считать, что электроны не взаимодействуют (или слабо взаимодействуют) друг с другом, то электронные волновые функции ψ_e можно представить в виде произведения одноэлектронных волновых функций. В качестве одноэлектронных волновых функций воспользуемся так называемыми блоховскими волновыми функциями. Напомним кратко основные свойства блоховских функций. Если рассматривать электрон, движущийся



Фиг. 37. Потенциальный ящик глубиной V_0 , характеризующий потенциальную энергию электронов в металле.

в потенциальном ящике, ширина которого равна a (фиг. 37), и координату электрона обозначить через x , то волновая функция электрона будет зависеть от x как $\sin kx$ или $\cos kx$, где k определяется, исходя из граничных условий на стенках ящика $x=0$ и $x=a$. Для описания состояний, соответствующих отличному от нуля току, удобно вместо этих функций воспользоваться решениями вида e^{ikx} , в которых k определяется, исходя из условия, чтобы значения волновой функции при $x=a$ и при $x=0$ были равны. В трехмерном потенциальном ящике волновые функции, удовлетворяющие подобным граничным условиям, имеют вид

$$\psi = e^{ik \cdot r}. \quad (4.128)$$

Чтобы учесть увеличение потенциальной энергии электронов вблизи ядер, необходимо несколько изменить вид этих волновых функций. Такие волновые функции называются *блоховскими функциями* и имеют вид

$$\psi_k = u_k(r) e^{ik \cdot r}. \quad (4.129)$$

Здесь величина k по-прежнему определяется, исходя из условия, чтобы волновая функция имела одинаковые значения на стенках ящика, а модулирующая функция $u_k(r)$ обладает симметрией решетки. Индекс k указывает, что функция $u_k(r)$, вообще говоря, зависит от k . Функция $u_k(r)$ принимает большие значения вблизи ядер.

С учетом спиновых координат волновую функцию электрона можно записать в виде

$$\psi_{ks} = u_k e^{ik \cdot r} \psi_s, \quad (4.130)$$

где ψ_s — спиновая волновая функция.

Волновую функцию N электронов ψ_e можно записать в виде произведения волновых функций ψ_{ks} . После антисимметризации в соответствии с принципом Паули эта волновая функция имеет вид

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \psi_{k's'}(1) \psi_{k''s''}(2) \dots \psi_{k_N s_N}(N). \quad (4.131)$$

Здесь P — оператор, переставляющий координаты электронов и ядер в произведении одноэлектронных функций [11]; величина $(-1)^P$ равна $+1$ или -1 в зависимости от четности или нечетности числа перестановок; $1/\sqrt{N!}$ — нормировочный множитель.

Вычислим теперь вклад в выражение (4.127) j -го ядерного спина \mathcal{H}'_{enj} . Полагая, что этот спин находится в начале координат ($\mathbf{R}_j=0$), получим

$$\mathcal{H}'_{enj} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I}_j \cdot \int \psi_e^* \sum_l \mathbf{S}_l \delta(\mathbf{r}_l) \psi_e d\tau_e. \quad (4.132)$$

Поскольку оператор $\mathbf{S}_l \delta(\mathbf{r}_l)$ зависит от пространственных и спиновых координат только одного электрона, выражение (4.132) не содержит членов, соответствующих обмену электронами. Поэтому правую часть (4.132) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I}_j \cdot \sum_l \int [\psi_{ks}(1) \psi_{k's'}(2) \dots]^* \times \\ & \times \mathbf{S}_l \delta(\mathbf{r}_l) [\psi_{ks}(1) \psi_{k's'}(2) \dots] d\tau_1 d\tau_2 \dots \end{aligned} \quad (4.133)$$

Предположим далее, что электроны квантованы вдоль оси z , параллельной постоянному полю \mathbf{H}_0 . В этом случае в выражении (4.133) останутся только члены, пропорциональные S_{zl} . [Можно было бы, конечно, предположить, что ядерные спины квантованы вдоль оси z ; в этом случае в выражении (4.133) остались бы только члены, пропорциональные I_{zj} . Конечный результат при этом не изменился бы.] Выражение (4.133) можно записать теперь в виде

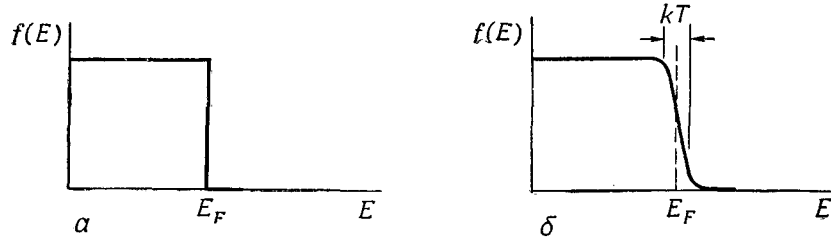
$$\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 I_{zj} \sum_{k,s} |u_{k,s}(0)|^2 m_s p(\mathbf{k}, s). \quad (4.134)$$

Здесь суммирование проводится по всем значениям \mathbf{k} и s , а $p(\mathbf{k}, s)$ равно единице, если состояние \mathbf{k}, s занято электроном, и равно нулю в противном случае; m_s представляет собой проекцию спина в состоянии $\psi_{\mathbf{k}s}$, которая может принимать значения $\pm 1/2$; $u_{\mathbf{k}s}(0)$ — плотность волновой функции на j -м ядре.

Усредняя выражение (4.134) по соответствующим данной температуре вероятностям нахождения электронов в состояниях \mathbf{k}, s , получаем

$$\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 I_{zj} \sum_{\mathbf{k}, s} |u_{\mathbf{k}, s}(0)|^2 m_{sf}(\mathbf{k}, s), \quad (4.135)$$

где $f(\mathbf{k}, s)$ — функция распределения Ферми. При абсолютном нуле для электронов, полная энергия которых (пространственная



Фиг. 38. Функция Ферми $f(E)$ при абсолютном нуле (а) и функция Ферми при температуре T (б).

и спиновая) меньше или больше энергии Ферми E_F , величина $f(\mathbf{k}, s)$ соответственно равна единице или нулю. При температурах, отличных от нуля, функция $f(\mathbf{k}, s)$ изменяется в интервале энергий, примерно равном kT вблизи энергии E_F (фиг. 38). В этом случае функция $f(\mathbf{k}, s)$ имеет вид

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}. \quad (4.136)$$

Здесь мы обозначили функцию $f(\mathbf{k}, s)$ через $f(E)$, имея в виду, что E — энергия электрона в состоянии, характеризуемом волновым вектором \mathbf{k} и спиновой координатой s . Обычно $E = E_{\mathbf{k}} + E_{\text{спин}}$, где $E_{\text{спин}}$ — энергия, зависящая от ориентации спина, а $E_{\mathbf{k}}$ — сумма кинетической и потенциальной энергии электрона (в дальнейшем эту энергию мы будем называть трансляционной энергией). Энергия $E_{\text{спин}}$, например, может представлять собой зеемановскую энергию электронного спина в постоянном поле H_0 . Однако в нее могут давать вклад и электростатические взаимодействия между электронами, зависящие от взаимной ориентации их спинов.

Рассмотрим теперь член суммы (4.135), соответствующий определенному значению \mathbf{k} и двум значениям m_s

$$-\frac{8\pi}{3} \gamma_n \hbar I_{zj} \left[\gamma_e \hbar \left(\frac{1}{2} \right) f\left(\mathbf{k}, \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \hbar \left(-\frac{1}{2} \right) f\left(\mathbf{k}, -\frac{1}{2}\right) \right] |u_{\mathbf{k}}(0)|^2. \quad (4.137)$$

В этом выражении величина в квадратных скобках, очевидно, представляет собой средний вклад состояния \mathbf{k} в z -компоненту намагниченности электронов рассматриваемого образца (с точностью до знака минус, поскольку $\mu_e = -\gamma_e \hbar S$). Обозначим этот вклад через $\bar{\mu}_{z\mathbf{k}}$. Тогда z -компонента полной намагниченности электронов будет равна

$$\bar{\mu}_z = \sum_{\mathbf{k}} \bar{\mu}_{z\mathbf{k}}. \quad (4.138)$$

Если ввести в рассмотрение полную спиновую восприимчивость электронов χ_e^s :

$$\bar{\mu}_z = \chi_e^s H_0 \quad (4.139)$$

и величину $\chi_{\mathbf{k}}^s$:

$$\bar{\mu}_{z\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}}^s H_0, \quad (4.140)$$

то выражение (4.138) будет эквивалентно выражению

$$\chi_e^s = \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}^s. \quad (4.141)$$

Поэтому выражение (4.137) теперь можно записать в виде

$$-\frac{8\pi}{3} \gamma_n \hbar I_{zj} |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \chi_{\mathbf{k}}^s H_0 \quad (4.142)$$

и полную эффективную энергию взаимодействия ядерного спина j с электронами можно представить в виде

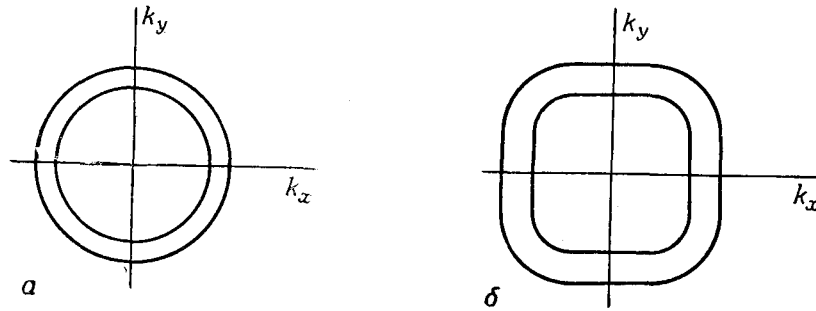
$$-\frac{8\pi}{3} \gamma_n \hbar I_{zj} \left[\sum_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \chi_{\mathbf{k}}^s H_0 \right]. \quad (4.143)$$

Задача сводится теперь к вычислению суммы. Эта задача просто решается для невзаимодействующих электронов. Ее нетрудно решить и при наличии взаимодействия между электронами. Мы рассмотрим последний случай, поскольку получающиеся при этом выражения позволяют провести интересное сравнение теории с экспериментом.

Если пренебречь спиновыми эффектами, то энергия электронов будет зависеть только от \mathbf{k} . Для свободных электронов эта зависимость имеет вид

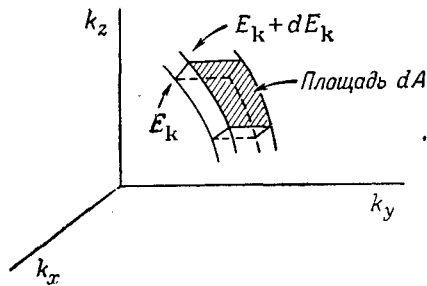
$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (4.144)$$

т. е. все электроны, для которых концы векторов \mathbf{k} в \mathbf{k} -пространстве расположены на сфере радиуса k , обладают одинаковой энергией (фиг. 39). При учете потенциала решетки поверхности постоянной энергии будут отличаться от сфер.



Фиг. 39. Сечение двух поверхностей равной энергии плоскостью $k_z = 0$. a — для свободных электронов, b — для гипотетического «реального» вещества.

Обозначим через $g(E_k, A)dE_k dA$ число разрешенных значений \mathbf{k} , лежащих в некоторой области \mathbf{k} -пространства. В качестве этой области выберем малый параллелепипед, заключенный между поверхностями равной энергии, соответствующими значениям энергии E_k и $E_k + dE_k$ (фиг. 40). Грани этого параллелепипеда, лежащие на поверхностях постоянной энергии, имеют



Фиг. 40. Элемент объема в \mathbf{k} -пространстве $dE dA$.

площадь dA и являются элементами поверхности постоянной энергии. От координаты точки на этой поверхности A зависит функция $g(E_k, A)$. Полное число состояний dN в объеме, ограниченном поверхностями $E_k = \text{const}$ и $E_k + dE_k = \text{const}$, можно найти, суммируя по всем точкам поверхности $E_k = \text{const}$:

$$dN = dE_k \int_{E_k = \text{const}} g(E_k, A) dA = \rho(E_k) dE_k. \quad (4.145)$$

Если функция $|u_k(0)|^2 \chi_k^s$ достаточно медленно меняется при переходе от одного разрешенного значения \mathbf{k} к другому ближайшему разрешенному значению \mathbf{k} в любой области \mathbf{k} -пространства, то сумму в (4.143) можно заменить интегралом:

$$\sum_{\mathbf{k}} |u_k(0)|^2 \chi_k^s = \int |u_k(0)|^2 \chi_k^s g(E_k, A) dE_k dA. \quad (4.146)$$

Величина χ_k^s зависит от функций распределения Ферми $f(\mathbf{k}, 1/2)$ и $f(\mathbf{k}, -1/2)$ и, следовательно, зависит от энергии E_k и от разности спиновых энергий электрона в состоянии \mathbf{k} , соответствующих двум различным ориентациям спина электрона. (Эта разность для невзаимодействующих электронов равна $\gamma_e \hbar H_0$.) Поэтому величина χ_k^s будет одинаковой для всех k -состояний, обладающих одинаковой трансляционной энергией E_k . Даже при наличии электростатического взаимодействия между электронами, изменяющего разность энергий электронов, спины которых ориентированы параллельно и антипараллельно друг другу, вполне разумно считать, что эта разность энергий зависит в основном от E_k . Поэтому можно принять, что χ_k^s зависит только от E_k :

$$\chi_k^s = \chi^s(E_k). \quad (4.147)$$

Учитывая это, перепишем (4.146) в виде

$$\sum_{\mathbf{k}} |u_k(0)|^2 \chi_k^s = \int |u_k(0)|^2 \chi^s(E_k) g(E_k, A) dA dE_k. \quad (4.148)$$

Для любой функции F , зависящей от E , среднее значение $\langle F(\mathbf{k}) \rangle_{E_k}$ на поверхности постоянной трансляционной энергии E_k определяется выражением

$$\langle F(\mathbf{k}) \rangle_{E_k} = \frac{\int F(\mathbf{k}) g(E_k, A) dA}{\int g(E_k, A) dA} = \frac{1}{\rho(E_k)} \int F(\mathbf{k}) g(E_k, A) dA. \quad (4.149)$$

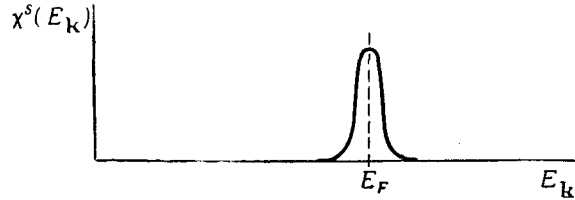
Пользуясь этим определением, перепишем интеграл по dA в (4.148) в виде

$$\int |u_k(0)|^2 g(E_k, A) dA = \rho(E_k) \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_k}, \quad (4.150)$$

откуда следует

$$\sum_{\mathbf{k}} |u_k(0)|^2 \chi_k^s = \int \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_k} \chi^s(E_k) \rho(E_k) dE_k. \quad (4.151)$$

Но функция $\chi^s(E_k)$ равна нулю для всех значений E_k , кроме тех, которые лежат внутри интервала, примерно равного kT , вблизи энергии Ферми E_F (фиг. 41), так как при малых E_k в каждом состоянии находится по два электрона с противоположно ориентированными спинами, а при больших E_k , наоборот, населенности этих уровней равны нулю. Поэтому, предполагая,



Фиг. 41. Зависимость χ^s от E_k .

что функция $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_k}$ достаточно медленно меняется при изменении E_k вблизи поверхности Ферми, мы можем $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$ вынести из-под знака интеграла:

$$\sum_k |u_k(0)|^2 \chi_k^s = \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \int \chi^s(E_k) \rho(E_k) dE_k. \quad (4.152)$$

Из соотношения (4.141) имеем

$$\begin{aligned} \chi_e^s &= \sum_k \chi_k^s = \int \chi_k^s g(E_k, A) dE_k dA = \\ &= \int \chi^s(E_k) g(E_k, A) dE_k dA, \end{aligned} \quad (4.153a)$$

откуда после выполнения интегрирования по A находим

$$\chi_e^s = \int \chi^s(E_k) \rho(E_k) dE_k. \quad (4.153b)$$

Учитывая далее (4.143), (4.152) и (4.153), для взаимодействия j -го ядра с электронами получаем

$$-\gamma_n \hbar I_{zj} \left[\frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_e^s H_0 \right]. \quad (4.154)$$

Таким образом, рассматриваемое взаимодействие эквивалентно действию дополнительного магнитного поля ΔH , параллельного полю H_0 , которое определяется формулой

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_e^s. \quad (4.155)$$

Эта формула обладает всеми свойствами, необходимыми для объяснения экспериментальных данных. Она приводит к следующим выводам.

1. Резонансная частота увеличивается при переходе от диамagnetного вещества к металлу.

2. Относительный сдвиг не зависит от ω .

3. Поскольку $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$ и χ^s не зависят от температуры, $\Delta H/H_0$ также не зависит от температуры. При увеличении Z ядра плотность волновой функции на ядре $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$ увеличивается за счет притяжения электронов ядром, и, следовательно, величина найтовского сдвига возрастает.

Полученную формулу для найтовского сдвига можно проверить, измерив независимо величины $\Delta H/H_0$, $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$ и χ_e^s . Такие измерения были проведены только для металлического лития. Спиновая восприимчивость лития была измерена Шумахером [12] способом, который кратко описан ниже. Величину $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$ определил Райтер [13] по сдвигу резонансной частоты электронного резонанса, обусловленному взаимодействием между ядрами и электронами. Этот сдвиг ΔH_e определяется формулой

$$\frac{\Delta H_e}{H_0} = \frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_n^s, \quad (4.156)$$

где χ_n^s — восприимчивость ядер Li^7 . Если количество ядер в единице объема обозначить через N , то

$$\chi_n^s = \frac{N \gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT}. \quad (4.157)$$

Если известно χ_n^s , то, измерив ΔH_e , можно определить $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$. Чтобы увеличить наблюдаемый сдвиг, Райтер поляризовал ядра, используя для этого эффект Оверхаузера. В этом случае формулы несколько изменяются, но в основном метод расчета остается без изменений.

Для сравнения с экспериментом удобно вычислять $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$, пользуясь волновыми функциями, нормированными на атомный объем. Вычисленные таким образом значения $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$ мы обозначим через P_F , а через P_A обозначим плотность волновой функции на ядре свободного атома. Рассмотрим отношение P_F/P_A для лития и натрия.

Данные Райтера, теоретические значения и значения, полученные из экспериментальных значений χ_e^s Шумахера в сочетании с экспериментальными данными по найтовским сдвигам, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Отношение P_F/P_A для лития

Теоретическое значение Кона и Кьелдаса	$0,49 \pm 0,5$
Экспериментальное значение (χ_e^s и найтовский сдвиг)	$0,45 \pm 0,03$
Экспериментальное значение Райтера	$0,442 \pm 0,015$

Из этих данных видно, что значения, полученные тремя различными способами, прекрасно совпадают друг с другом. Для натрия Кон и Кьелдас нашли $P_F/P_A = 0,80 \pm 0,03$. Используя это значение и экспериментальные данные по найтовскому сдвигу, можно найти значение χ_e^s . Полученное таким способом значение χ_e^s приведено ниже. Опишем теперь прямой метод измерения χ_e^s , предложенный Шумахером.

Основная трудность при измерении восприимчивости χ_e^s связана с отделением ее от других вкладов в полную восприимчивость, которые (для металлов) сравнимы по величине с χ_e^s . Шумахер использовал для этого метод магнитного резонанса. Из соотношения Крамерса—Кронига для χ_e^s имеем

$$\chi_e^s = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi_e'' d\omega}{\omega}, \quad (4.158)$$

где χ_e'' — мнимая часть спиновой восприимчивости электронов проводимости. Если резонансная линия достаточно узка, можно пренебречь изменением величины ω в пределах резонансной линии и вынести ω из-под интеграла. Заменяя переменную интегрирования ω на γH , получаем

$$\chi_e^s = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_0} \int_0^\infty \chi_e'' d\omega = \frac{2}{\pi} \frac{\gamma_e}{\omega_0} \int_0^\infty \chi_e'' dH. \quad (4.159)$$

Таким образом, для определения χ_e^s достаточно провести абсолютное измерение площади под резонансной кривой. (В действительности в этом случае линию нельзя считать узкой; можно показать, однако, что это обстоятельство не влияет на окончательную формулу. Этот вопрос рассматривается в статье Шумахера. Отметим также, что может наблюдаться обусловленное циклотронным резонансом поглощение энергии на частотах, совпадающих с частотой электронного резонанса. Однако линия

циклотронного резонанса настолько сильно уширяется вследствие частых столкновений электронов, что становится ненаблюдаемой. Поэтому можно быть уверенным в том, что измеряется только величина χ_e'' .)

Абсолютные измерения площади под резонансной кривой всегда очень трудны. Шумахер обошел эти трудности, измеряя ядерный резонанс на ядрах Li^7 или Na^{23} в тех же образцах, в которых измерялся резонанс на электронах проводимости. Спиновая восприимчивость ядер определяется выражением (4.157). Для нее мы получаем

$$\chi_n^s = \frac{2}{\pi} \frac{\gamma_n}{\omega_0} \int_0^\infty \chi_n'' dH. \quad (4.160)$$

На частоте $\omega_0/2\pi \approx 10 \text{ Мгц}$ Шумахер в одном и том же образце наблюдал как электронный, так и ядерный резонанс, изменяя поле H_0 . Ядерный резонанс наблюдался при полях, равных 10^4 гс , в то время как электронный резонанс наблюдался при полях, равных нескольким гауссам.

Если обозначить площади под резонансными кривыми для электронного и ядерного резонансов через A_e и A_n соответственно, то можно написать следующее соотношение:

$$\frac{\chi_e^s}{\chi_n^s} = \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \frac{A_e}{A_n}. \quad (4.161)$$

Величину χ_n^s можно вычислить; поэтому соотношение (4.161) позволяет определять χ_e^s . При этом площади под резонансными кривыми можно измерять в любых единицах (например, в квадратных сантиметрах на экране осциллографа) при условии, что эти единицы одинаковы для обеих кривых. При этом не нужно даже определять объем образца, так как он одинаков для ядер и электронов.

Экспериментальные и теоретические значения χ_e^s приведены в табл. 2. В первом столбце¹⁾ приведены теоретические значения для невзаимодействующих электронов. При этом взаимодействие электронов с потенциалом решетки учитывалось путем введения эффективной массы электрона; эффективные массы вычислил Брукс по методу квантового дефекта. Во втором столбце приведены теоретические значения, полученные Семпсоном и Зейтцем с помощью интерполяционной формулы Вигнера.

¹⁾ Приведенные здесь различные экспериментальные и теоретические значения рассмотрел Пайнс [10].

Таблица 2

Значения восприимчивости χ_e^s (10^6 ед. СГС)

	Теоретическое значение для свободных электронов	Теоретическое значение Семпсона и Зейтца	Теоретическое значение Пайнса	Найтовский сдвиг и теоретическое значение P_F/P_A	Значение Шумахера
Литий	1,17	2,92	1,87	$1,85 \pm 0,20$	$2,08 \pm 0,10$
Натрий	0,64	1,21	0,85	$0,83 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,10$

В третьем столбце приведены теоретические значения, полученные Пайнсом на основе коллективного описания электронов по методу Боме—Пайнса. В четвертом столбце приведены значения, полученные с использованием экспериментальных данных по найтовским сдвигам и вычисленных Коном и Кьелдасом теоретических значений отношения P_F/P_A . В последнем столбце приведены данные Шумахера.

Отметим, что при использовании полученных Райтером значений P_F/P_A найтовские сдвиги увеличиваются и вычисленные значения прекрасно согласуются с данными Шумахера.

Задача о вычислении найтовских сдвигов тесно связана с теорией ядерного резонанса в веществах, в которых намагниченность электронов отлична от нуля при $H_0=0$ (т. е. в ферромагнетиках или антиферромагнетиках). Рассмотрим кратко ферромагнитный случай¹⁾. Взаимодействие между электронами и ядрами можно записать в виде суммы обычного диполь-дипольного взаимодействия \mathcal{H}_d и взаимодействия в s -состоянии \mathcal{H}_s :

$$\mathcal{H}_{en} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_s. \quad (4.162)$$

Если усреднить это взаимодействие по волновой функции электронов ψ_e , как это сделано выше при рассмотрении найтовского сдвига, то мы получим эффективный гамильтониан \mathcal{H}'_{en} , зависящий от операторов ядерных спинов:

$$\mathcal{H}'_{en} = \int_G \psi_e^* (\mathcal{H}_d + \mathcal{H}_s) \psi_e d\tau_e. \quad (4.163)$$

Здесь $d\tau_e$ обозначает интегрирование по всем (пространственным и спиновым) координатам электронов, а символ G означает, что интегрирование по пространственным координатам выполняется по всему объему образца.

¹⁾ См. литературу в разделе «Ядерный магнитный резонанс в ферромагнетиках или антиферромагнетиках» библиографии.

Разобьем объем G на атомные ячейки G_1, G_2, \dots, G_N , каждая из которых соответствует одному из N атомов кристалла. Распределение магнитного момента электронов в каждой атомной ячейке определяется волновой функцией ψ_e . Поэтому вклад взаимодействия \mathcal{H}_d в (4.163) можно определить, вычисляя суммарное локальное магнитное поле от всех электронов на различных ядрах. Предположим, что намагниченность в различных ячейках образца одинакова. В этом случае в кубической решетке учет взаимодействия \mathcal{H}_d приведет к появлению эффективно поля, аналогичного лоренцевскому локальному полю

$$\frac{4\pi}{3} \mathbf{M} - \alpha \cdot \mathbf{M}. \quad (4.164)$$

Здесь \mathbf{M} — магнитный момент единицы объема, а α — размагничивающий фактор (вообще говоря, эта величина представляет собой тензор), учитывающий действие «магнитных полюсов», появляющихся на поверхности образца при включении постоянного магнитного поля. Для сферы, например, $\alpha = (4\pi/3)(\mathbf{i}\mathbf{i} + \mathbf{j}\mathbf{j} + \mathbf{k}\mathbf{k})$.

Взаимодействие \mathcal{H}_s приводит к появлению дополнительного поля \mathbf{H}_{sj} , действующего на j -е ядро:

$$\mathbf{H}_{sj} = -\frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar \sum_l \int \psi_e^* \mathbf{S}_l \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j) \psi_e d\tau_e. \quad (4.165)$$

Если волновую функцию электронов выбрать в виде произведения одноэлектронных функций $|\beta\rangle$, задаваемых набором квантовых чисел β , то получим

$$\mathbf{H}_{sj} = -\frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar \sum_{\beta \text{ занятые}} (\beta | \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \beta), \quad (4.166)$$

где суммирование ведется только по тем состояниям $|\beta\rangle$, которые заполнены электронами. В этом выражении мы опустили индекс l при \mathbf{S} и \mathbf{r} .

Учитывая, что $\mu_e = -\gamma_e \hbar \mathbf{S}$, находим

$$\mathbf{H}_{sj} = \frac{8\pi}{3} \sum_{\beta \text{ занятые}} (\beta | \mu_e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \beta). \quad (4.167)$$

Суммирование по l в (4.165) сводится к суммированию по заполненным одноэлектронным состояниям в (4.166) и (4.167), так как каждый член суммы зависит от координат только одного электрона. В таком веществе, как железо, некоторые значения β будут соответствовать заполненным оболочкам, некоторые $3d$ -слою и некоторые $4s$ -слою. Вклады от подобных электронов кратко рассмотрены ниже.

Вклад члена \mathcal{H}_d несколько изменяется при переходе от парамагнетиков к ферромагнетикам. В парамагнетиках намагниченность одинакова по величине и направлению в каждой точке эллипсоидального образца, вследствие чего размагничивающие поля можно определить обычным образом. В ферромагнетиках намагниченность постоянна в пределах одного домена, но другие домены характеризуются другими векторами намагниченности. Так, в мягких ферромагнитных материалах в отсутствие внешнего поля значение намагниченности, усредненное по объему, большому по сравнению с объемом домена, равно нулю. Поэтому плотность магнитных полюсов на внешней поверхности равна нулю. Вычисление дипольного вклада в магнитное поле в этом случае можно провести следующим образом.

Проведем вокруг рассматриваемого ядра сферу достаточно малого радиуса, чтобы поверхность сферы была расположена в пределах одного домена. Магнитное поле, действующее на ядро со стороны атомов, находящихся внутри сферы, можно вычислить, суммируя вклады в это поле от всех расположенных внутри сферы атомов. Атомы, находящиеся вне сферы, можно рассматривать как равномерно распределенные по объему. В кубической решетке вклад от атомов, расположенных внутри сферы, равен нулю. Вклад от внешних атомов эквивалентен полю, создаваемому магнитными зарядами, расположенными на поверхности сферы и на внешней поверхности образца. Первое поле равно $4\pi\mathbf{M}/3$, где \mathbf{M} — намагниченность внутри домена. Второе поле равно $-\alpha \cdot \mathbf{M}'$, где \mathbf{M}' — намагниченность, усредненная по объему, во много раз большему объему домена. Полное магнитное поле на ядре

$$\mathbf{H}_{Tj} = \mathbf{H}_0 + \frac{4\pi}{3} \mathbf{M} - \alpha \cdot \mathbf{M}' + \mathbf{H}_{sj}, \quad (4.168)$$

где \mathbf{H}_0 — внешнее поле.

Если внешнее поле \mathbf{H}_0 равно нулю, то намагниченность \mathbf{M}' также равна нулю, однако поле \mathbf{H}_{Tj} не равно нулю. В этом случае, следовательно, можно наблюдать резонанс в нулевом внешнем поле. Такой резонанс впервые наблюдали Госсард и Портис [16] в гранцентрированных кубических кристаллах кобальта. Исследуя резонанс на ядрах Co^{59} , они нашли, что $H_{sj} = 213\,400$ гс. В железе H_{sj} равно 330 000 гс. Поле H_{sj} можно определить также, используя эффект Мессбауэра. Было обнаружено, что включение поля \mathbf{H}_0 приводит к *понижению* резонансной частоты. Это означает, что векторы \mathbf{H}_{sj} и \mathbf{M} направлены в противоположные стороны.

Вклады $4d$ - и $4s$ -электронов, согласно данным Маршалла [17], должны давать *параллельное* локальной намагниченности маг-

нитное поле от 10^5 до $2 \cdot 10^5$ гс. Поэтому поле от внутренних электронов направлено антипараллельно локальной намагниченности и составляет примерно $4 \cdot 10^5$ гс (см. также [18]).

Это явление, названное *поляризацией остова*, хорошо известно из наблюдений парамагнитного резонанса ионов, не содержащих $4s$ -электронов. В принципе $3d$ -электроны не должны приводить к появлению изотропного сверхтонкого взаимодействия, поскольку плотность d -функций на ядре равна нулю. Однако эти электроны связаны электростатическим взаимодействием с электронами внутренних оболочек. Электростатическое взаимодействие при параллельной спине d -электрона ориентации спина внутренней оболочки отличается от взаимодействия, соответствующего антипараллельной ориентации этих двух спинов. Поэтому пространственные волновые функции таких электронов, как $3s$ -электроны, различны в этих двух спиновых состояниях и сумма намагниченностей двух s -электронов не равна нулю во всех точках электронного облака. Как видно из (4.167), в том случае, когда плотности каждого из двух $3s$ -электронов на ядре различны, эти электроны будут давать *отличный от нуля* вклад в поле \mathbf{H}_{sj} , несмотря на то, что спины $3s$ -электронов направлены антипараллельно.

§ 8. Эффекты второго порядка.

Косвенная ядерная связь

Мы рассмотрели роль взаимодействий между ядрами и электронами в парамагнитных и ферромагнитных веществах. В диамагнитных веществах в отсутствие внешнего поля электроны и ядра не взаимодействуют в первом порядке теории возмущений, поскольку в этом случае полный спин электронов равен нулю. Однако это взаимодействие в диамагнетиках появляется во втором порядке теории возмущений¹⁾ и приводит к возникновению так называемой косвенной связи.

Косвенная связь была открыта Ханом и Максвеллом и независимо от них Гутовским и Мак-Коллом. Рассмотрим это явление на примере молекулы PF_3 , спины всех ядер которой равны $1/2$. В жидком PF_3 быстрые вращения молекул приводят к сужению резонансной линии. Было обнаружено, что резонансные спектры от ядер P^{31} и F^{19} состоят из нескольких линий (фиг. 42). Поскольку все ядра F химически эквивалентны, это расщепление резонансной линии не может быть связано с химическим сдвигом. Тем более нельзя объяснить химическим сдвигом появление четырех резонансных линий в спектре единственного в

¹⁾ См. литературу в разделе « $I_1 \cdot I_2$ -связь» библиографии.

молекуле атома Р. Молекулы в рассматриваемом случае движутся достаточно быстро, так как отдельные линии в спектре очень узки; поэтому прямое диполь-дипольное взаимодействие неэффективно. Кроме того, экспериментальные наблюдения показывают, что расстояния между отдельными линиями не зависят от температуры и напряженности постоянного поля. Числа и относительные интенсивности линий в спектрах получаются такими, как если бы на ядра каждого сорта в молекуле действовало бы магнитное поле, пропорциональное z -компоненте полного спина ядер другого сорта. Было найдено также, что $\delta\omega_F = \delta\omega_P \gamma_F / \gamma_P$ (см. фиг. 42), где $\delta\omega_P$ и $\delta\omega_F$ — расстояния между



Фиг. 42. Спектр P^{31} (а) и спектр F^{19} (б) в молекуле PF_3 . Линии в спектре P^{31} расположены на одинаковых расстояниях друг от друга $\delta\omega_P$, а их интенсивности относятся как 1:3:1.

соседними линиями в спектрах фосфора и фтора соответственно. Эти факты показывают, что приводящее к появлению подобных спектров взаимодействие каким-то образом связано с ядерными магнитными моментами.

Предложенное первоначально объяснение рассматриваемого явления было основано на предположении о том, что каждое ядро возбуждает токи в электронном облаке, которые взаимодействуют с другими ядрами. При качественном рассмотрении действие токов можно заменить действием индуцированного магнитного момента электронов. Если этот момент *изотропен* (т. е. не изменяется при изменении ориентации молекулы относительно ядерного магнитного момента), то взаимодействие рассматриваемого ядра с другими ядрами при усреднении по случайным вращениям молекулы в жидкости будет стремиться к нулю. Однако, как это отмечалось при рассмотрении химических сдвигов, индуцированный магнитный момент, вообще говоря, не изотропен. В этом случае взаимодействие между двумя ядрами можно оценить, рассматривая второй порядок теории возмущений. Действие первого ядра можно характеризовать магнитным полем $\gamma_1 \hbar (1/r^3)$, где $(1/r^3)$ — среднее значение величины, обратной кубу расстояния между электроном и первым ядром. Это поле приводит к частичному размораживанию орбитального мо-

мента, связанному с появлением примеси возбужденного состояния. Степень примешивания равна $\gamma_1 \gamma_e \hbar^2 (1/r^3) / \Delta E$, где ΔE — энергия возбужденного состояния. При полном размораживании магнитное поле на другом ядре равно $\gamma_e \hbar / R^3$, где R — расстояние между ядрами (мы рассматриваем магнитное поле, связанное с орбитальным движением электрона, как поле диполя). Поэтому энергия взаимодействия ядер E_{12} по порядку величины равна

$$E_{12} \approx \frac{\gamma_1 \gamma_e \hbar^2 (1/r^3)}{\Delta E} \frac{\gamma_e \hbar}{R^3} \gamma_2 \hbar. \quad (4.169)$$

Эта формула дает результат, отличающийся на порядок величины или более от экспериментальных значений. Тем не менее она правильно отражает факт увеличения взаимодействия при переходе от молекулы PH_3 к молекуле PF_3 , который тесно связан с увеличением химического сдвига при переходе от водорода к фтору.

Хан и Максвелл, а также Гутовский и Мак-Колл указали, что любой механизм, который подобно рассмотренному выше приводит к билинейной зависимости взаимодействия от ядерных магнитных моментов, должен характеризоваться очень простой формулой. Поскольку взаимодействие в жидкости усредняется по всем ориентациям молекулы, оно может зависеть только от взаимной ориентации спинов и его можно записать в виде

$$A_{12} \mu_1 \cdot \mu_2, \quad (4.170)$$

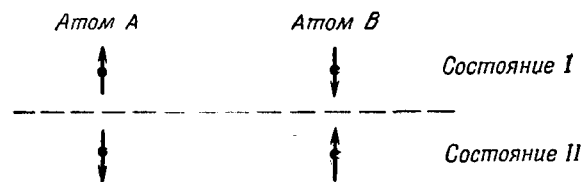
где A_{12} не зависит от температуры и магнитного поля.

Эти исследователи отметили также, что взаимодействие вида (4.170) объясняет парадоксальный на первый взгляд факт отсутствия расщепления резонансной линии фтора, обусловленного взаимодействием между ядрами фтора в молекуле PF_3 . Мы не будем приводить здесь подробного объяснения, отметим лишь, что оно связано с инвариантностью взаимодействия (4.170) относительно поворота *обоих* спинов на один и тот же угол. В молекуле PF_3 все три ядра F химически эквивалентны и поэтому находятся в одинаковых постоянных и переменных магнитных полях. В этой молекуле невозможно повернуть спин одного из ядер F, не поворачивая на такой же угол спины других ядер F. Таким образом, взаимодействия между эквивалентными ядрами не влияют на резонансные частоты.

Рэмси и Перселл предложили другой механизм взаимодействия, учитывающий электронные спины, который приводит к существенно большему взаимодействию между ядрами. Это связано с тем, что в этом механизме *оба* ядра одновременно взаимодействуют с близлежащими электронами, в то время как в рассмотренном выше орбитальном механизме ядро каждого

атома взаимодействовало только с электронами того же атома. Схематически этот механизм показан на фиг. 43.

В отсутствие ядерных моментов волновая функция связанных атомов содержит с одинаковым весом волновые функции состояний *I* и *II*. Если ядро атома *A* обладает спином, направленным вверх, то состояние *I* будет входить в волновую функцию связи с несколько большим весом, чем состояние *II*. В этом случае электронный магнитный момент атома *A* будет слабо



Фиг. 43. Механизм косвенного взаимодействия, предложенный Рэмси и Перселлом.

При наличии взаимодействия между атомами *A* и *B* в электронную волновую функцию состояний *I* и *II* входят с одинаковым весом. В состоянии *I* электронный момент атома *A* направлен вверх, а электронный момент атома *B* — вниз; в состоянии *II* электронные моменты атомов *A* и *B* имеют обратные направления.

поляризован и направлен вверх, а электронный магнитный момент атома *B* будет направлен вниз. Вследствие этого на ядро атома *B* будет действовать отличное от нуля магнитное поле со стороны его же собственных электронов. Поскольку это поле меняет знак при переворачивании магнитного момента ядра *A*, возникает эффективное взаимодействие между ядрами. Легко оценить порядок величины этого взаимодействия. Относительное увеличение веса состояния *I* по сравнению с весом состояния *II* равно

$$\frac{\frac{8\pi}{3} \gamma_1 \gamma_e \hbar^2 |u(0)|_A^2}{\Delta E} = \frac{\text{энергия сверхтонкого взаимодействия}}{\text{энергия электростатического взаимодействия}}, \quad (4.171)$$

где $|u(0)|_A^2$ — плотность волновой функции электронов на ядре атома *A*, а ΔE — энергия соответствующего возбужденного состояния. Таким образом, взаимодействие между электронами и ядром атома *B* равно произведению взаимодействия ядра атома *B* с параллельно ориентированными электронными спинами $(\frac{8\pi}{3}) \gamma_2 \gamma_e \hbar^2 |u(0)|_B^2$ на относительное увеличение веса состояния *I*:

$$\frac{\left(\frac{8\pi}{3} \gamma_1 \gamma_e \hbar^2 |u(0)|_A^2\right) \left(\frac{8\pi}{3} \gamma_2 \gamma_e \hbar^2 |u(0)|_B^2\right)}{\Delta E}, \quad (4.172)$$

Это выражение дает правильный порядок величины энергии взаимодействия. Если волновые функции электронов не содержат примеси *s*-состояний, то в выражение (4.172) войдет обычное диполь-дипольное взаимодействие между ядерными и электронными спинами.

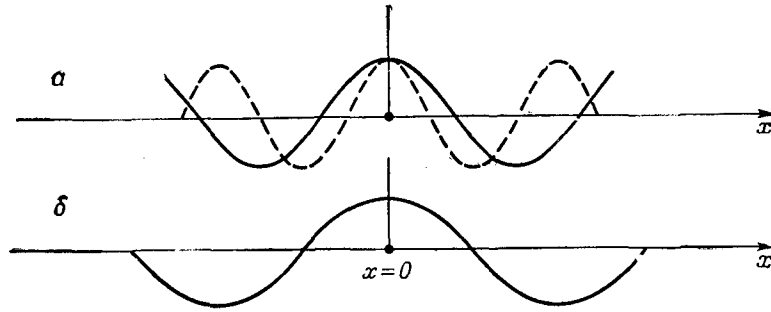
Эти идеи были распространены на твердые тела Бломбергом и Роуландом и независимо от них Рудерманом и Киттелем. Рассмотрим эту задачу для металлов, предполагая, что электроны в *s*-состоянии связаны с ядрами сверхтонким взаимодействием. Поскольку металл не является диамагнетиком, мы должны помнить о связанных с найтовским сдвигом эффектах первого порядка теории возмущений. Подобный механизм взаимодействия был предложен Фрелихом и Набарро [19]. Однако, как показал Иосида, эффект Фрелиха—Набарро в действительности является эффектом второго порядка. Рассмотрим кратко физическую природу косвенного взаимодействия, пренебрегая пока эффектами первого порядка теории возмущений (см. также [20]).

Влияние магнитного момента ядра, находящегося в определенной области кристаллической решетки, проявляется в том, что в эту область легче проникают электроны, магнитные моменты которых параллельны магнитному моменту ядра, чем электроны с антипараллельными магнитными моментами. При этом волновые функции электронов, обладающих магнитными моментами, параллельными магнитному моменту ядра, искажаются и увеличиваются вблизи ядра. Это искажение осуществляется за счет примешивания к *k*-состоянию электрона других состояний с той же поляризацией спина электрона, но с другими значениями *k*. В результате, как будет видно из дальнейшего, будет происходить примешивание состояний, расположенных выше поверхности Ферми. К невозмущенной волновой функции будут примешиваться блоховские волновые функции других состояний таким образом, что их фазы на ядре будут совпадать с фазой невозмущенной волновой функции (фиг. 44), вследствие чего эти волновые функции будут сильно интерферировать вблизи ядра. Благодаря разбросу длин волн различных блоховских функций по мере удаления электрона от ядра будет происходить быстрая расфазировка примешанных состояний.

В результате биений между возмущенными и невозмущенной волновыми функциями первоначально равномерное распределение плотности заряда электрона в состоянии со спином, направленным вверх¹⁾, вблизи ядра будет иметь осциллирующий характер. Осцилляции плотности заряда исчезают на расстояниях

¹⁾ Мы пренебрегаем здесь изменениями плотности заряда, обусловленными зарядами решетки.

от ядра, примерно равных длине волны электрона на поверхности Ферми. Распределение плотности заряда электрона, магнит-

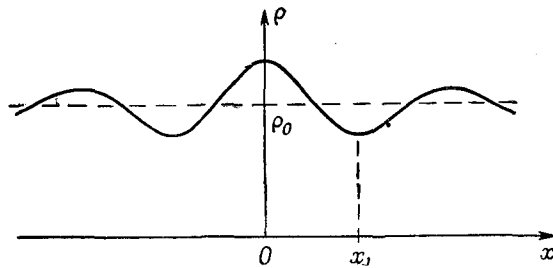


Фиг. 44. Невозмущенная волновая функция (б) и волновые функции двух состояний с более высокой энергией (а).

Ядро расположено в точке $x=0$, поэтому при $x=0$ фазы волновых функций совпадают. Между примешиваемыми волновыми функциями возникают биения.

ный момент которого параллелен магнитному моменту ядра, показано на фиг. 45.

Перейдем теперь к вычислению этого эффекта. Для простоты мы не будем вычислять изменение плотности распределения



Фиг. 45. Плотность заряда электронов, магнитные моменты которых параллельны магнитному моменту ядра.

Ядро расположено в точке $x=0$; ρ_0 — плотность заряда в отсутствие ядерного магнитного момента. При $x=x_1$ $\rho < \rho_0$; в этом случае полный электронный момент направлен противоположно ядерному моменту.

электронных спинов в пространстве, а сразу рассчитаем взаимодействие между двумя ядрами. Наличие осцилляций можно будет усмотреть в конечном результате вычисления.

Рассмотрим электронно-ядерное взаимодействие \mathcal{H}_{en} для двух ядер, спины которых равны I_1 и I_2 . Для простоты будем предполагать также, что электроны в s -состоянии связаны с

ядрами сверхтонким взаимодействием. В этом случае

$$\mathcal{H}_{en} = \frac{8\pi}{3} \gamma_1 \gamma_e \hbar^2 I_1 \cdot \sum_l S_l \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_1) + \frac{8\pi}{3} \gamma_2 \gamma_e \hbar^2 I_2 \cdot \sum_l S_l \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_2) = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2. \quad (4.173)$$

Здесь мы предположили, что ядра могут иметь различные спины I_1 и I_2 и различные гироманнитные отношения γ_1 и γ_2 .

Необходимо учесть принцип Паули для электронов. Это можно сделать, либо определяя сначала возмущенные одноэлектронные волновые функции и строя затем из них антисимметричные многоэлектронные волновые функции, либо сразу же пользуясь в нулевом порядке теории возмущений антисимметричными многоэлектронными волновыми функциями. Мы применим второй способ.

Рассмотрим многоэлектронное состояние $|0\rangle$, соответствующее энергии E_0 , и возбужденное состояние $|n\rangle$, соответствующее энергии E_n , и вычислим изменение уровней энергии системы во втором порядке теории возмущений, принимая в качестве возмущения взаимодействие \mathcal{H}_{en} . Будем считать, как обычно, что волновые функции в нулевом порядке теории возмущений представляют собой произведения электронных и ядерных волновых функций. Обозначим ядерную волновую функцию, соответствующую уровню энергии E_α , через ψ_α и вычислим $\Delta E_{0\alpha}^{(2)}$ — изменение энергии состояния $|0\rangle\psi_\alpha$ во втором порядке теории возмущений:

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = \sum_{n, \alpha'} \frac{(0\alpha | \mathcal{H}_{en} | n\alpha') (n\alpha' | \mathcal{H}_{en} | 0\alpha)}{(E_0 + E_\alpha) - (E_n + E_{\alpha'})}. \quad (4.174)$$

Поскольку величина $E_n - E_0$ значительно больше разности $E_\alpha - E_{\alpha'}$, последней можно пренебречь в знаменателе¹⁾. Полагая $\mathcal{H}_{en} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$, получаем

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = \sum_{n, \alpha'} \frac{1}{E_0 - E_n} \{ (0\alpha | \mathcal{H}_1 | n\alpha') (n\alpha' | \mathcal{H}_1 | 0\alpha) + (0\alpha | \mathcal{H}_2 | n\alpha') (n\alpha' | \mathcal{H}_2 | 0\alpha) + (0\alpha | \mathcal{H}_1 | n\alpha') (n\alpha' | \mathcal{H}_2 | 0\alpha) + (0\alpha | \mathcal{H}_2 | n\alpha') (n\alpha' | \mathcal{H}_1 | 0\alpha) \}. \quad (4.175)$$

¹⁾ Такой расчет можно рассматривать по существу как расчет в нулевом внешнем поле. В действительности зависимость от поля очень слаба. Это обусловлено тем, что спектр величин E_n непрерывен и начинается с E_0 . Пренебрежение величиной $E_\alpha - E_{\alpha'}$ лишь незначительно искажает спектр возбужденных состояний и матричные элементы. Дальнейшее обсуждение этого вопроса дано сразу после выражения (4.191).

Первые два члена в фигурных скобках отличны от нуля при удалении одного из ядер. Последние два члена представляют собой дополнительную энергию, не равную нулю только при одновременном присутствии двух ядер, т. е. энергию взаимодействия ядер. Поскольку нас интересует взаимодействие ядер, рассмотрим два последних члена. Их можно записать в виде

$$\Delta E_{0\alpha}^{(2)} = \sum_{n, \alpha'} \frac{(0\alpha | \mathcal{H}_1 | n\alpha') (n\alpha' | \mathcal{H}_2 | 0\alpha)}{E_0 - E_n} + \text{компл. сопр.} \quad (4.176)$$

Величины \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 запишем в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{G}_1 = \sum_{\beta=x, y, z} I_{1\beta} G_{1\beta}, \\ \mathcal{H}_2 &= \mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{G}_2 = \sum_{\beta=x, y, z} I_{2\beta} G_{2\beta}, \end{aligned} \quad (4.177)$$

где \mathbf{G}_1 и \mathbf{G}_2 не зависят от переменных ядерного спина. С учетом соотношений (4.177) получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{0\alpha}^{(2)} &= \sum_{\beta, \beta'} \sum_n \frac{(0 | G_{1\beta} | n) (n | G_{2\beta'} | 0)}{E_0 - E_n} \sum_{\alpha'} (\alpha | I_{1\beta} | \alpha') (\alpha' | I_{2\beta'} | \alpha) + \\ &\quad + \text{компл. сопр.} = \\ &= \sum_{\beta, \beta'} \sum_n \frac{(0 | G_{1\beta} | n) (n | G_{2\beta'} | 0)}{E_0 - E_n} (\alpha | I_{1\beta} I_{2\beta'} | \alpha) + \text{компл. сопр.} \end{aligned} \quad (4.178)$$

Для вычисления энергии (4.178) необходимо задать волновые функции $|\alpha\rangle$. Вид этих функций определяется полным ядерным гамильтонианом, включающим взаимодействие ядер с постоянным внешним полем H_0 , диполь-дипольные взаимодействия между ядерными спинами и т. д. Полезно заметить, что независимо от вида функций $|\alpha\rangle$ величину $\Delta E_{0\alpha}^{(2)}$ можно рассматривать как поправку к энергии в первом порядке теории возмущений, если в качестве возмущения принимается ядерный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \sum_{\beta, \beta'} I_{1\beta} I_{2\beta'} \left\{ \sum_n \frac{(0 | G_{1\beta} | n) (n | G_{2\beta'} | 0)}{E_0 - E_n} \right\} + \text{компл. сопр.} \quad (4.179)$$

Подставляя в это выражение величины G_1 и G_2 в явном виде, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{эфф}} &= \\ &= C \sum_n \mathbf{I}_1 \cdot \frac{(0 | \sum_l S_l \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_1) | n) (n | \sum_l S_l \delta(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_2) | 0)}{E_0 - E_n} \cdot \mathbf{I}_2 + \\ &\quad + \text{компл. сопр.}, \end{aligned} \quad (4.180)$$

где

$$C = \frac{64\pi^2}{9} \gamma_1 \gamma_2 \gamma_e^2 \hbar^4.$$

Выберем теперь волновую функцию $|0\rangle$ в виде произведений блоховских функций. Обозначим произведение спиновой и блоховской функций отдельного электрона через A, B, C и т. д. Тогда

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P[A(1)B(2)C(3)\dots], \\ |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P[A'(1)B'(2)C'(3)\dots]. \end{aligned} \quad (4.181)$$

Очевидно, оператор перестановок будет обращать в нуль любую функцию вида (4.181), у которой A и B тождественно равны. Рассмотрим матричные элементы симметричного относительно перестановок координат электронов оператора возмущения V :

$$\begin{aligned} (n | V | 0) &= \frac{1}{N!} \sum_{P, P'} (-1)^{P+P'} \int P'[A'(1)B'(2)\dots]^* V P \times \\ &\quad \times [A(1)B(2)C(3)\dots] d\tau. \end{aligned} \quad (4.182)$$

Удобно ввести новый оператор перестановок P'' . Он определяется как такой оператор, который, действуя после оператора P , дает тот же порядок расположения индексов электронов, что и один оператор P' , т. е. его можно определить равенством $P''P = P'$. Подставляя в (4.182), находим

$$\begin{aligned} (n | V | 0) &= \frac{1}{N!} \sum_{P, P''} (-1)^{(2P+P'')} \int P''P \times \\ &\quad \times [A'(1)B'(2)\dots]^* V P [A(1)B(2)C(3)\dots] d\tau = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P, P''} (-1)^{P''} \int P''P [A'(1)B'(2)\dots]^* V P [A(1)B(2)\dots] d\tau = \\ &= \sum_{P''} (-1)^{P''} \int P'' [A'(1)B'(2)\dots]^* V [A(1)B(2)\dots] d\tau. \end{aligned} \quad (4.183)$$

При переходе к последней строке мы учли, что оператор V не меняется при переобозначении электронов. Рассмотрим теперь в качестве оператора V оператор, представляющий собой сумму одноэлектронных операторов:

$$V = \sum_l V(l), \quad (4.184)$$

где оператор $V(l)$ зависит только от координат l -го электрона. Вычислим, например, вклад в матричный элемент от члена, соответствующего $l=1$:

$$(n|V_1|0) = \sum_{P''} (-1)^{P''} \int P'' [A'(1) B(2) C(3) \dots]^* \times \\ \times V_1 [A(1) B(2) C(3) \dots] d\tau. \quad (4.185)$$

Этот матричный элемент не равен нулю только в том случае, если состояние $|n\rangle$ включает член вида $B(2)C(3) \dots$.

Такое возбужденное состояние можно записать в виде

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P [A'(1) B(2) C(3) \dots]. \quad (4.186)$$

Отсюда получаем

$$(n|V_1|0) = \sum_{P''} (-1)^{P''} \int P'' [A'(1) B(2) C(3) \dots]^* \times \\ \times V_1 [A(1) B(2) C(3) \dots] d\tau = \\ = \begin{cases} 0, & \text{если } A' \text{ совпадает с одной из функций } B, C, D \text{ и т. д.,} \\ (A'|V_1|A) & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (4.187)$$

Очевидно, разные значения l в сумме (4.184) просто выделяют различные состояния A, B, C в волновой функции $|0\rangle$, а сумма по возбужденным состояниям $|n\rangle$ выделяет состояния A', B' и т. д., которые не заполнены в состоянии $|0\rangle$. Поэтому выражение (4.180) можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = C \sum_{\substack{\mathbf{k}, s \text{ заполненные} \\ \mathbf{k}', s' \text{ незаполненные}}} \mathbf{I}_1 \cdot (E_{\mathbf{k}s} - E_{\mathbf{k}'s'})^{-1} (\mathbf{k}s | \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{k}'s') \times \\ \times (\mathbf{k}'s' | \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}s) \cdot \mathbf{I}_2 + \text{компл. сопр.} \quad (4.188)$$

Здесь мы заменили $E_0 - E_n$ на $E_{\mathbf{k}s} - E_{\mathbf{k}'s'}$, поскольку состояния, соответствующие энергиям E_0 и E_n , отличаются по энергии только из-за того, что один из электронов переходит из состояния $|\mathbf{k}, s\rangle$ в состояние $|\mathbf{k}', s'\rangle$. Термины « \mathbf{k}, s заполненные», « \mathbf{k}', s' незаполненные» обозначают, заполнены или не заполнены электронами эти состояния в волновой функции $|0\rangle$.

Вводя в рассмотрение функцию $p(\mathbf{k}, s)$, определяемую равенствами

$$p(\mathbf{k}, s) = \begin{cases} 1, & \text{если состояние } \mathbf{k}, s \text{ представлено} \\ & \text{в основном состоянии } |0\rangle, \\ 0, & \text{если состояние } \mathbf{k}, s \text{ не представлено} \\ & \text{в основном состоянии } |0\rangle, \end{cases} \quad (4.189)$$

в сумме (4.188) можно перейти к суммированию по всем состояниям:

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = C \sum_{\substack{\mathbf{k}, s \\ \mathbf{k}', s'}} \mathbf{I}_1 \cdot (E_{\mathbf{k}s} - E_{\mathbf{k}'s'})^{-1} (\mathbf{k}s | \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{k}'s') \times \\ \times (\mathbf{k}'s' | \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}s) p(\mathbf{k}, s) [1 - p(\mathbf{k}', s')] \cdot \mathbf{I}_2 + \text{компл. сопр.} \quad (4.190)$$

Для определения зависимости эффективного взаимодействия $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$ от температуры электронов усредним его по статистическому ансамблю, что эквивалентно замене $p(\mathbf{k}, s)$ на функцию распределения Ферми $f(\mathbf{k}, s)$:

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = C \sum_{\substack{\mathbf{k}, s \\ \mathbf{k}', s'}} \mathbf{I}_1 \cdot (E_{\mathbf{k}s} - E_{\mathbf{k}'s'})^{-1} (\mathbf{k}s | \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{k}'s') \times \\ \times (\mathbf{k}'s' | \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}s) f(\mathbf{k}, s) [1 - f(\mathbf{k}', s')] \cdot \mathbf{I}_2 + \text{компл. сопр.} = \\ = C \sum_{\substack{\mathbf{k}, s \\ \mathbf{k}', s'}} \mathbf{I}_1 \cdot (s | \mathbf{S} | s') (s' | \mathbf{S} | s) \cdot \mathbf{I}_2 (E_{\mathbf{k}s} - E_{\mathbf{k}'s'})^{-1} (\mathbf{k} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{k}') \times \\ \times (\mathbf{k}' | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}) f(\mathbf{k}, s) [1 - f(\mathbf{k}', s')] + \text{компл. сопр.} \quad (4.191)$$

В этом выражении энергии $E_{\mathbf{k}s}$ и функции Ферми зависят от спиновых квантовых чисел. Например, зеемановская энергия электронных спинов изменяется при изменении s . Однако уровни Ферми для электронов с противоположно направленными спинами совпадают. Поэтому при абсолютном нуле в сумму войдут состояния с энергиями $E_{\mathbf{k}s}$, меньшими энергии Ферми, и состояния с энергиями $E_{\mathbf{k}'s'}$, большими энергии Ферми. Матричные элементы δ -функций медленно меняются при изменении энергии. Поэтому $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$ очень мало меняется при изменении спиновой энергии электронов и этим изменением энергии можно пренебречь с хорошей степенью точности и записать (4.191) в том виде, который оно имеет в нулевом магнитном поле:

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = C \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ s, s'}} (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'})^{-1} \mathbf{I}_1 \cdot (s | \mathbf{S} | s') (s' | \mathbf{S} | s) \cdot \mathbf{I}_2 (\mathbf{k} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{k}') \times \\ \times (\mathbf{k}' | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}) f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] + \text{компл. сопр.} \quad (4.192)$$

Мы можем провести теперь суммирование по s и s' :

$$\begin{aligned} \sum_{s, s'} \mathbf{I}_1 \cdot (s | \mathbf{S} | s') (s' | \hat{\mathbf{S}} | s) \cdot \mathbf{I}_2 &= \sum_{\beta, \beta' = x, y, z} I_{1\beta} (s' | S_{\beta} | s') (s' | S_{\beta'} | s) I_{2\beta'} = \\ &= \sum_{\beta, \beta'} I_{1\beta} I_{2\beta'} \text{Sp} (S_{\beta} S_{\beta'}). \end{aligned} \quad (4.193)$$

Учитывая далее (см. гл. 3), что

$$\begin{aligned} \text{Sp} S_{\beta} S_{\beta'} &= \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1) \delta_{\beta\beta'} = \\ &= \frac{\delta_{\beta\beta'}}{2}, \quad \text{так как } S = \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (4.194)$$

находим, наконец,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{эфф}} &= \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 \frac{C}{2} \times \\ &\times \left\{ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{(\mathbf{k} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{k}') (\mathbf{k}' | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}) f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] }{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}} + \right. \\ &\quad \left. + \text{компл. сопр.} \right\} = A_{12} \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2, \end{aligned} \quad (4.195)$$

где A_{12} — постоянная, не зависящая от спинов. Вычислим теперь матричные элементы при помощи бловских волновых функций

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.196)$$

Здесь, как и раньше, функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладают симметрией решетки. Таким образом,

$$(\mathbf{k}' | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}) = u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{R}_2) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_2) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_2}, \quad (4.197)$$

так что

$$\begin{aligned} (\mathbf{k} | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) | \mathbf{k}') (\mathbf{k}' | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | \mathbf{k}) &= \\ &= u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{R}_2) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{R}_1) u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{R}_1) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_2) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)}. \end{aligned} \quad (4.198)$$

Если предположить, что узлы решетки \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 эквивалентны (это имеет место в простых металлах) и ввести

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1, \quad (4.199)$$

то получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{эфф}} &= \frac{C}{2} \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|u_{\mathbf{k}'}(0)|^2 |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 2 \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{12}]}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}} \times \\ &\times f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] = \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 \frac{64}{9} \pi^2 v_e^2 v_1 v_2 \hbar^4 \times \\ &\times \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|u_{\mathbf{k}'}(0)|^2 |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{12}] f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] }{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}}. \end{aligned} \quad (4.200)$$

Эту сумму невозможно вычислить, если нет более точной информации о зависимости волновых функций и энергии от \mathbf{k} или если не сделать дальнейших упрощений. Предполагая, что поверхность Ферми имеет вид сферы, а

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2, \quad (4.201)$$

где m^* — эффективная масса электрона, и заменяя вблизи поверхности Ферми $|u_{\mathbf{k}'}(0)|^2$ и $|u_{\mathbf{k}}(0)|^2$ на $|u_{\mathbf{k}_F}(0)|^2$, получаем

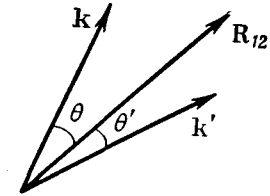
$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{эфф}} &= \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 \frac{64}{9} \pi^2 v_e^2 v_1 v_2 \hbar^4 |u_{\mathbf{k}_F}(0)|^4 \times \\ &\times \frac{2m^*}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\cos[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{12}]}{k^2 - k'^2} f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')]. \end{aligned} \quad (4.202)$$

В k -пространстве число состояний dN в пределах телесного угла $d\Omega$ между сферическими поверхностями радиусов k и $k + dk$ равно

$$dN = \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{k^2 dk}{2\pi^2}. \quad (4.203)$$

Обозначая угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{R}_{12} через θ , угол между

Фиг. 46. Относительная ориентация векторов \mathbf{k} , \mathbf{k}' и \mathbf{R}_{12} .



векторами \mathbf{k}' и \mathbf{R}_{12} через θ' (фиг. 46) и величину $|\mathbf{R}_{12}|$ через R , получаем

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\cos[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{12}] f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] }{k^2 - k'^2} &= \\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6 \int \int \frac{[\cos(kR \cos \theta) \cos(k'R \cos \theta') + \sin(kR \cos \theta) \sin(k'R \cos \theta')]}{k^2 - k'^2} \times \\ &\times f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] k^2 k'^2 d\Omega d\Omega' dk dk'. \end{aligned} \quad (4.204)$$

После интегрирования по $d\Omega = -2\pi d(\cos \theta)$ и $d\Omega' = -2\pi d(\cos \theta')$, которое выполняется без труда, находим, что сумма (4.204) равна

$$\frac{4}{(2\pi)^4} \frac{1}{R^2} \int \int \frac{\sin kR \sin k'R}{k^2 - k'^2} k k' f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] dk dk'. \quad (4.205)$$

Этот интеграл можно вычислить при абсолютном нуле, если учесть, что интегрирование по k' можно проводить не от k_F до ∞ , а от 0 до ∞ , так как при $k' < k_F$ для $k=k_1$, $k'=k_2$ и для $k=k_2$, $k'=k_1$ подынтегральная функция отличается только знаком. В рассматриваемом интеграле по k' область интегрирования можно расширить от $-\infty$ до ∞ , после чего он легко сводится к интегралу по замкнутому контуру. Для устранения расходимости при $k'=k$ интеграл берется в смысле главного значения. В итоге получаем

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = -\frac{2}{9\pi} \gamma_e^2 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 m^* |u_{k_F}(0)|^4 \times \\ \times \frac{[\sin 2k_F R - 2k_F R \cos 2k_F R]}{R^4} \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2. \quad (4.206)$$

Из этого выражения видно, что взаимодействие осциллирует при изменении величины R . Для больших расстояний взаимодействие изменяется как

$$+ \frac{\cos 2k_F R}{R^3}. \quad (4.207)$$

Множитель $|u(0)|^4$ обуславливает увеличение взаимодействия при увеличении Z . В случае тяжелых атомов это взаимодействие значительно больше прямого диполь-дипольного взаимодействия.

Если волновые функции электронов не содержат примеси s -состояний, то взаимодействие между электронами и ядрами осуществляется через прямое диполь-дипольное взаимодействие. В этом случае эффективное взаимодействие

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \left[\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - \frac{3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{R}_{12})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{R}_{12})}{R_{12}^2} \right] B_{12}. \quad (4.208)$$

Функция B_{12} имеет сложную структуру. Эта функция обращается в нуль, если волновые функции электронов не содержат состояний, отличных от s -состояний. При больших расстояниях $B_{12} \sim 1/R_{12}^3$. Функция B_{12} исследована в работе Бломбергена и Роуланда (см. библиографию).

Гутовский и др. рассмотрели эффективное взаимодействие, обусловленное прямым диполь-дипольным взаимодействием в молекулах, аналогичных PF_3 . Предполагая, что электроны атомов P и F находятся в p -состояниях, и проводя усреднение по всем возможным ориентациям молекул относительно внешнего поля, они получили для эффективного взаимодействия выражение

$$A_{12} \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2. \quad (4.209)$$

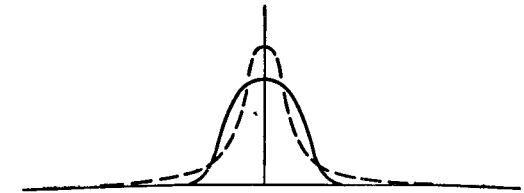
Это взаимодействие не обращается в нуль при усреднении по ориентациям молекулы, так как обусловленная спинами намагниченность сама зависит от ориентации молекулы относительно ядерного спина.

Взаимодействие (4.208) зависит от спинов так же, как обычное прямое диполь-дипольное взаимодействие. Чтобы подчеркнуть это сходство, такое взаимодействие часто называют «псевдодипольным». С другой стороны, взаимодействие $A_{12} \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$ имеет вид, аналогичный виду электростатического обменного взаимодействия. В рассмотренном случае взаимодействие не зависит от обменного интеграла, поэтому это взаимодействие часто называют «псевдообменным».

Влияние псевдообменного и псевдодипольного взаимодействий на форму и ширину резонансных линий можно учесть, добавляя эти взаимодействия к прямому диполь-дипольному взаимодействию между ядерными спинами. При учете этих взаимодействий возникает много интересных случаев. В жидкостях при усреднении по различным ориентациям молекул относительно постоянного поля псевдодипольное взаимодействие обращается в нуль, а псевдообменное взаимодействие приводит к расщеплению резонансных линий.

В твердых телах необходимо учитывать оба взаимодействия. Псевдообменный член, коммутирующий с оператором $I_x = I_{1x} + I_{2x}$, не дает вклада во второй момент резонансной линии, но существенно изменяет величину четвертого момента. Ван-Флек показал, что в этом случае центральная часть резонансной линии

Фиг. 47. Форма резонансной кривой в пренебрежении псевдообменным взаимодействием (сплошная линия) и с учетом псевдообменного взаимодействия (пунктирная линия).



сужается, а крылья линии повышаются (фиг. 47) в соответствии с тем, что четвертый момент более чувствителен к крыльям линии, чем второй момент. Подобное сужение центральной части резонансной линии называется *обменным* или *псевдообменным сужением*. В электронном резонансе при наличии реального обменного взаимодействия обменное сужение может быть очень значительным.

Если два ядра не одинаковы, то псевдообменное взаимодействие между ними можно записать в виде $A_{12} I_{1z} I_{2z}$. Это взаимодействие не коммутирует с оператором $I_{1x} + I_{2x}$, поэтому оно дает

вклад во второй момент резонансной линии. В этом случае резонансная линия уширяется; подобное явление называют «обменным уширением». При наличии квадрупольного взаимодействия, приводящего к изменению расстояний между различными ближайшими m -уровнями, обменное взаимодействие может приводить к уширению линий даже в случае одинаковых ядер.

В заключение отметим, что эффект Фрелиха—Набарро состоит в том, что взаимодействие ядра с электронами приводит к изменению населенностей спиновых состояний электронов, вследствие чего возникает магнитное поле на других ядрах, аналогично тому как постоянное магнитное поле обуславливает появление найтовских сдвигов. Иосида рассмотрел эту задачу, разлагая взаимодействие между ядрами и электронами в интеграл Фурье. Он указал, что эффект Фрелиха—Набарро характеризуется членом, волновой вектор которого $\mathbf{q}=0$ (этому члену соответствует бесконечно большая длина волны). Во втором порядке теории возмущений компоненты с $\mathbf{q}\neq 0$ связывают электронные состояния \mathbf{k} и \mathbf{k}' , для которых выполняется соотношение

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}. \quad (4.210)$$

Поскольку при вычислениях во втором порядке теории возмущений основное и возбужденное состояния должны быть различными, из соотношения (4.210) мы видим, что компоненты с $\mathbf{q}=0$ следует опустить. Иосида учитывал компоненты с $\mathbf{q}=0$ в первом порядке теории возмущений, а компоненты с $\mathbf{q}\neq 0$ — во втором порядке теории возмущений и складывал полученные результаты. Окончательный результат, полученный Иосидой, аналогичен результатам Бломбергера—Роуланда и Киттеля—Рудермана, исключавшим из рассмотрения члены с $\mathbf{k}'=\mathbf{k}$ путем взятия интеграла в смысле главного значения [см. вывод выражения (4.206)]. Для выявления этого сходства рассмотрим по существу аналогичный вопрос о возникновении найтовских сдвигов.

Найтовские сдвиги можно вычислить двумя различными способами. В первом способе предполагается, что постоянное магнитное поле однородно и вычисляется энергия взаимодействия поляризованного электрона в первом порядке теории возмущений. Второй способ более сложный. При вычислениях по второму способу предполагается, что постоянное магнитное поле осциллирует в пространстве с волновым вектором \mathbf{q} . В таком поле полная намагниченность электронных спинов в образце равна нулю, поскольку магнитное поле в одних точках образца направлено вверх, а в других вниз.

В этом случае взаимодействие в первом порядке теории возмущений равно нулю. Если во втором порядке теории возмуще-

ний в качестве одного матричного элемента возмущения взять матричный элемент взаимодействия между электронами и ядрами, а в качестве другого — матричный элемент взаимодействия электронов с внешним полем, то получается отличный от нуля результат. Таким образом, постоянное поле обуславливает изменяющуюся в пространстве поляризацию электронных спинов. В качестве постоянного поля можно взять такое поле, которое имеет максимальное значение на ядре. В этом случае при очень малых \mathbf{q} (большие длины волн) можно ожидать, что результат получится таким же, как и в случае строго однородного поля. Следовательно, при переходе к пределу при $\mathbf{q}\rightarrow 0$ в вычислениях во втором порядке теории возмущений должно получиться обычное выражение для найтовского сдвига. Этот результат подтверждается строгим расчетом.

Взятие интеграла в смысле главного значения при получении выражения (4.206) эквивалентно предельному переходу $\mathbf{k}'\rightarrow\mathbf{k}$. Так же как при вычислении найтовского сдвига, эта процедура учитывает возникающее в первом порядке теории возмущений изменение населенностей спиновых уровней электронов, или эффект Фрелиха—Набарро.

Прежде чем закончить эту главу, выясним влияние электронных спинов на химические сдвиги в диамагнитных веществах. В отсутствие внешнего магнитного поля диамагнитные вещества характеризуются равным нулю квантовым числом полного спина S . При включении внешнего магнитного поля H_0 вдоль оси z электронные спины будут взаимодействовать с полем. Гамильтониан этого взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H}_{sz} = \gamma_e \hbar H_0 \sum_{j=1}^N S_{zj} = \gamma_e \hbar H_0 S_z. \quad (4.211)$$

Здесь индекс j нумерует электроны, а

$$S_z = \sum_{j=1}^N S_{zj}. \quad (4.212)$$

Поскольку волновая функция основного состояния $|0\rangle$ соответствует спину, равному нулю, можно написать

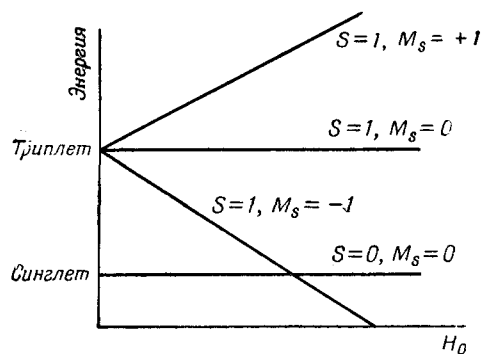
$$S_z |0\rangle = 0. \quad (4.213)$$

Поэтому все матричные элементы, связывающие основное состояние с возбужденными состояниями $|n\rangle$, будут равны нулю:

$$(n | \mathcal{H}_{sz} | 0) = \gamma_e \hbar H_0 (n | S_z | 0) = 0. \quad (4.214)$$

Таким образом, зеемановское взаимодействие (4.211), строго говоря, не связывает основное состояние с возбужденными состояниями. Это означает, что внешнее поле не может приводить к возникновению отличного от нуля полного спина в диамагнетике и явления, подобного размораживанию орбитального момента под влиянием магнитного поля, не должно наблюдаться.

В действительности спины связаны с внешним магнитным полем. Поэтому такой результат кажется странным. Интуитивно мы ожидаем, что в достаточно сильных магнитных полях спины в диамагнетиках должны быть поляризованы. Разъясним



Фиг. 48. Зависимость уровней синглетного и триплетного состояний молекулы водорода от приложенного магнитного поля H_0 .

При достаточно большом H_0 триплетное состояние лежит ниже синглетного.

этот парадокс на примере молекулы водорода. Основное состояние молекулы водорода синглетное, но возбужденное состояние триплетное. В присутствии постоянного магнитного поля уровни молекулы водорода расщепляются. Это расщепление показано на фиг. 48, где видно, что в достаточно сильных магнитных полях состояние с $S=1, M_s=-1$ пересекается с состоянием с $S=0, M_s=0$. В этом случае основным состоянием может стать обладающее отличным от нуля спином триплетное состояние. Такая ситуация, однако, не осуществляется в достижимых в лабораторных условиях полях, поскольку разность энергий триплетного и синглетного состояний в нулевом внешнем поле равна нескольким электронвольтам.

Предположим теперь, что к основному состоянию примешано триплетное состояние. В результате примешивания спины на обоих ядрах будут давать одинаковое по величине, но противоположное по знаку изменение полных спинов на двух атомах молекулы водорода. Вследствие этого изменение спиновой зеемановской энергии молекулы будет равно нулю. Поскольку предположенное нами изменение спинового состояния молекулы не приводит к понижению полной энергии молекулы, оно не будет возникать.

Отметим, однако, что в том случае, когда два атома молекулы не одинаковы, магнитное поле может возбуждать на этих атомах различные орбитальные моменты, которые вследствие спин-орбитального взаимодействия индуцируют спиновую поляризацию. Так, в молекуле HI орбитальный момент атома иода будет индуцировать спиновую поляризацию в связи, обуславливающую возникновение химических сдвигов как у водорода, так и у иода.

Глава 5

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
И СУЖЕНИЕ ЛИНИЙ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДВИЖЕНИЕМ

§ 1. Введение

Обратимся теперь к вопросу о том, каким образом ядерная намагниченность в процессе спин-решеточной релаксации приходит к значению при тепловом равновесии. Рассмотрим два способа вычисления T_1 .

Первый способ применим в тех случаях, когда взаимодействие ядер друг с другом намного сильнее, чем с решеткой. В этом случае попытка вычислить изменение населенности индивидуального ядра за счет взаимодействия с решеткой усложняется благодаря наличию очень сильной связи между ядрами. Этот способ основан на предположении о том, что сильная связь только устанавливает общую для всех спинов температуру, а взаимодействие с решеткой вызывает изменение этой температуры. Это аналогично процессу теплообмена между газом и стенками сосуда, при котором роль столкновений внутри газа состоит в сохранении теплового равновесия среди молекул. При этом мы считаем, что распределение скоростей молекул, сталкивающихся со стенками, соответствует тепловому равновесию. Как мы увидим, первый способ приводит к выражению для T_1 , особенно пригодному в тех случаях, когда можно дать квантовомеханическое описание решетки. Например, релаксация в металле включает переход энергии к электронам проводимости, которые хорошо описываются с помощью функций Блоха и принципа Паули.

Второй способ называется методом матрицы плотности. Хотя это вполне общий метод, его большей частью применяют для систем, для которых решетку естественно рассматривать с классической точки зрения, а ширина резонансной линии существенно сужается за счет движения ядер. Кроме того, если имеет место движение ядер, то время релаксации T_2 , характеризующее взаимодействие между ядрами, увеличивается и предположение о том, что спиновая температура устанавливается за время, более короткое, чем T_1 , становится неверным. Таким образом, второй способ наиболее полезен в тех случаях, когда первый способ не применим.

Ввиду большой массы ядер классическое описание их движения часто дает вполне удовлетворительные результаты. Дей-

ствительно, попытка дать квантовомеханическое описание движения молекул в жидкости привела бы к большим трудностям. Поэтому метод матрицы плотности удобен в тех случаях, когда имеет место сужение линии, обусловленное молекулярным движением. Кроме того, при наличии сужения линии вследствие молекулярного движения метод матрицы плотности позволяет единым образом рассматривать как релаксацию компоненты спина I_z , так и релаксацию I_x или I_y с относящимися к ним временам релаксации T_1 и T_2 соответственно.

Метод матрицы плотности тесно связан с общепринятой нестационарной теорией возмущений. По существу они совершенно эквивалентны. Однако метод матрицы плотности позволяет получать результаты в очень удобной форме. Это идеальный метод для решения задач, в которых важен учет фазовой когерентности. Более того, при рассмотрении таких задач необходимо использовать матрицу плотности или ее математический эквивалент. Во всяком случае, формализм этой главы в значительной степени применим к другим системам, отличным от спинов. Например, этими методами может быть рассмотрена диэлектрическая релаксация.

Как мы видим, оба подхода дополняют друг друга: один применяется в случае широких резонансных линий в твердой решетке, а другой наиболее полезен, если резонансная линия сужается благодаря движению ядер.

§ 2. Релаксация системы, описываемой спиновой температурой¹⁾

Если система, имеющая энергетический спектр E_a, E_b и т. д., находится в тепловом равновесии с резервуаром, имеющим температуру T , то ее уровни населены с вероятностями $p(E_a), p(E_b)$ и т. д., которые определяются соотношением

$$\frac{p(E_a)}{p(E_b)} = \frac{e^{-E_a/kT}}{e^{-E_b/kT}}. \quad (5.1)$$

Поэтому, поскольку существует условие

$$\sum_{E_a} p(E_a) = 1, \quad (5.2)$$

мы имеем

$$p(E_a) = \frac{e^{-E_a/kT}}{\sum_c e^{-E_c/kT}} = \frac{e^{-E_a/kT}}{Z}, \quad (5.3)$$

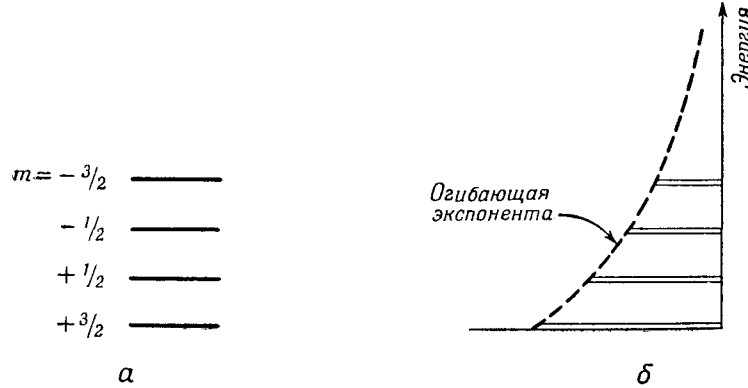
¹⁾ См. литературу в разделе «Спиновая температура» библиографии.

где

$$Z = \sum_c e^{-E_c/kT} \quad (5.4)$$

есть статистическая сумма, или «сумма состояний».

Эти соотношения можно интерпретировать двумя способами. Проиллюстрируем это, рассматривая N одинаковых спинов. В первой интерпретации спины рассматриваются как невзаимодействующие друг с другом. Тогда «система» состоит из одного спина, и энергии E_a относятся к уровням энергии одного спина.



Фиг. 49. Уровни энергии для ядра со спином $3/2$ (а) и графическое изображение зависимости населенности от энергии (б).

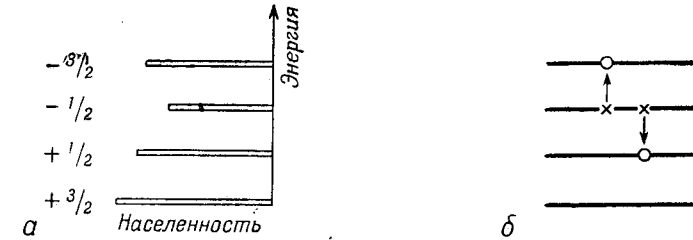
Длина полосок, соответствующая населенности, меняется по экспоненциальному закону.

Во второй интерпретации систему образуют все N спинов. В этом случае E_a представляет собой общую энергию всех N спинов. Нам будет удобно использовать обе интерпретации. Однако следует заметить, что первая интерпретация справедлива только в том случае, если можно считать, что спины подчиняются статистике Максвелла — Больцмана; в то же время вторая интерпретация всегда верна, независимо от того, подчиняются ли отдельные частицы статистике Максвелла — Больцмана, Ферми — Дирака или Бозе — Эйнштейна. Различия, вносимые статистикой, появляются только тогда, когда мы строим волновую функцию общей системы с помощью волновых функций индивидуальных спинов.

Мы будем говорить, что любую систему, для которой населенности удовлетворяют соотношению (5.1), можно описать с помощью температуры T даже в том случае, если система не находится в равновесии с каким-либо резервуаром. Соотношение (5.3) позволяет дать простую картину распределения насе-

ленностей уровней. Фиг. 49 иллюстрирует случай, относящийся к первой интерпретации. В данном случае рассматриваются населенности энергетических состояний одного спина $I=3/2$, помещенного в постоянное магнитное поле.

Система уровней, показанная на фиг. 50, очевидно, не соответствует тепловому равновесию, поскольку огибающая полосок на рисунке не является экспонентой.



Фиг. 50. Распределение населенностей, которое нельзя описать с помощью температуры (а), и разрешенные переходы двух спинов из состояний, обозначенных крестиками, в состояния, обозначенные кружками (б).

На фиг. 50, б показаны возможные переходы, при которых сохраняется общая энергия спинов. Два спина, состояния которых обозначены крестиками, одновременно переходят в состояния, обозначенные кружками; один спин переходит на более высокий уровень энергий, другой — на более низкий. (Такой переход вызывается членом диполь-дипольного взаимодействия вида $I_1^+ I_2^-$.) Число переходов в единицу времени спинов из состояний, обозначенных крестиками, в состояния, обозначенные кружками, $(dN/dt)_{x \rightarrow o}$, равно произведению вероятности нахождения двух спинов в начальном состоянии на вероятность перехода $W_{x \rightarrow o}$, если спины находятся в начальном состоянии. Таким образом,

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{x \rightarrow o} = p_{-1/2} p_{-1/2} W_{x \rightarrow o}. \quad (5.5)$$

Обратный переход из состояний, обозначенных кружками, в состояния, обозначенные крестиками, будет иметь скорость $(dN/dt)_{o \rightarrow x}$, определяемую выражением

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{o \rightarrow x} = p_{-3/2} p_{1/2} W_{o \rightarrow x}. \quad (5.6)$$

При равновесии эти скорости должны быть равны. Таким образом, мы предполагаем, что выполняется принцип детального равновесия. Так как $W_{o \rightarrow x} = W_{x \rightarrow o}$, находим

$$p_{-1/2} p_{-1/2} = p_{-3/2} p_{1/2}, \quad \text{или} \quad \frac{p_{-3/2}}{p_{-1/2}} = \frac{p_{-1/2}}{p_{1/2}}. \quad (5.7)$$

Но это соотношение представляет собой условие теплового равновесия среди состояний, поскольку отвечающие им уровни энергии эквидистантны.

Таким образом, мы видим, что тепловое равновесие наступает в результате таких процессов, которые показаны на фиг. 50, б. Обычно скорость такого процесса порядка обратной величины ширины линии в твердой решетке, т. е. от 10 до 100 мксек для типичных ядер. Следовательно, если значения T_1 составляют от миллисекунд до секунд, то спиновые уровни ядер будут населены в соответствии с бoльцмановским распределением.

Теперь мы перейдем к рассмотрению релаксации системы ядерных спинов, гамильтониан которой \mathcal{H} имеет собственные значения E_n , а населенность данного состояния n равна p_n . (Здесь через n обозначено состояние всей системы, а не энергия отдельного спина.) По условию нормировки

$$\sum_n p_n = 1. \quad (5.8)$$

В этом случае среднее значение энергии системы

$$\bar{E} = \sum_n p_n E_n. \quad (5.9)$$

Примем далее, что энергии E_n отсчитываются от такого уровня, что имеет место условие

$$\sum_n E_n = \text{Sp } \mathcal{H} = 0, \quad (5.10)$$

которое выполняется для зеемановской и диполь-дипольной энергий.

Для определения процесса релаксации рассмотрим изменение средней энергии. Если вместо спиновой температуры ввести величину $\beta = 1/kT$, то мы получим

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{d\bar{E}}{d\beta} \frac{d\beta}{dt}. \quad (5.11)$$

Поскольку $\bar{E} = \sum_n p_n E_n$, мы имеем также

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_n p_n E_n = \sum_n E_n \frac{dp_n}{dt}. \quad (5.12)$$

Предположим также, что вероятности p_n подчиняются простым линейным уравнениям движения. Определяя величину W_{mn} как

вероятность перехода в системе в единицу времени под влиянием решетки из состояния m в n , если система находилась в состоянии m . уравнение движения можно записать в виде

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m (p_m W_{mn} - p_n W_{nm}). \quad (5.13)$$

Это уравнение часто называют основным кинетическим уравнением.

Подставляя dp_n/dt из (5.13) в (5.12), находим

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}}{dt} &= \sum_{m,n} (p_m W_{mn} - p_n W_{nm}) E_n = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m,n} (p_m W_{mn} - p_n W_{nm}) (E_n - E_m), \end{aligned} \quad (5.14)$$

где вторая форма суммы приведена ввиду того, что индексы m и n входят в нее более симметрично. С помощью уравнений (5.11) и (5.14) можно получить дифференциальное уравнение, определяющее поведение спиновой температуры. Имеются две задачи: 1) вычисление $d\bar{E}/d\beta$ и 2) определение формы уравнения (5.14) для случая, когда справедливо требование, что понятие спиновой температуры применимо в любой момент времени.

Обратимся сначала к вычислению $d\bar{E}/d\beta$. Имеем

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \quad (5.15)$$

и

$$\frac{d\bar{E}}{d\beta} = \frac{d}{d\beta} \sum_n p_n(\beta) E_n. \quad (5.16)$$

Найдем сначала приближенное выражение для Z . Считая опять температуру достаточно высокой для того, чтобы условие $\beta E_n \ll 1$ выполнялось для большинства состояний, разложим $e^{-\beta E_n}$ в степенной ряд и оставим только первые члены разложения:

$$Z = \sum_n \left(1 - \beta E_n + \frac{\beta^2 E_n^2}{2!} + \dots \right). \quad (5.17)$$

Очевидно, это приближение, заключающееся в разложении в степенной ряд при сохранении лишь первых членов, применимо только в том случае, если $|E_n| \ll kT$ для характерных энергий. Однако законность этого приближения можно показать и при более слабых условиях. Для этого здесь и при выводе урав-

нений (5.19) — (5.26) можно применить метод, использованный в приложении Д.

Ввиду соотношения (5.10) второй член в правой части обращается в нуль. Если пренебречь членом, пропорциональным β^2 , то Z станет равным полному числу состояний. Поскольку это совпадает со значением при бесконечно большой температуре Z_∞ , можно положить

$$Z = Z_\infty. \quad (5.18)$$

Учитывая это обстоятельство и воспользовавшись формулами (5.15) и (5.16) в приближении высоких температур, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}}{d\beta} &= -\frac{1}{Z_\infty} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} = \\ &= -\frac{1}{Z_\infty} \sum_n E_n^2 (1 - \beta E_n + \dots) \approx -\frac{1}{Z_\infty} \sum_n E_n^2. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Таким образом,

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = -\frac{d\beta}{dt} \frac{\sum_n E_n^2}{Z_\infty}. \quad (5.20)$$

Вернемся теперь к уравнению (5.14). Поскольку рассматриваемой системе всегда можно приписать температуру, имеем

$$p_n = p_m e^{(E_m - E_n)\beta}. \quad (5.21)$$

Примем далее, что, когда система находится в тепловом равновесии с решеткой, переходы между каждой парой уровней также должны находиться в равновесии, т. е. что выполняется так называемый принцип детального равновесия. Обозначим через p_n^L значение вероятности p_n для случая, когда спины находятся в тепловом равновесии с решеткой. Тогда из принципа детального равновесия следует

$$p_m^L W_{mn} = p_n^L W_{nm}, \quad (5.22)$$

или

$$W_{mn} = W_{nm} \frac{p_n^L}{p_m^L} = W_{nm} e^{(E_m - E_n)\beta_L}, \quad (5.23)$$

где $\beta_L = 1/(kT_L)$.

Подставляя (5.21) и (5.22) в уравнение (5.14), находим

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{m,n} p_m W_{mn} [1 - e^{(E_m - E_n)(\beta - \beta_L)}] (E_n - E_m). \quad (5.24)$$

Разлагая далее экспоненту в ряд, получаем

$$\frac{d\bar{E}}{dt} \approx \frac{1}{2} \sum_{m,n} p_m W_{mn} (E_n - E_m)^2 (\beta - \beta_L). \quad (5.25)$$

Здесь

$$p_m \approx \frac{e^{-\beta E_m}}{Z_\infty} \approx \frac{1 - \beta E_m + \frac{\beta^2 E_m^2}{2!}}{Z_\infty} \approx \frac{1}{Z_\infty}. \quad (5.26)$$

Подставляя (5.26) в (5.25) и сравнивая результат, получающийся для $d\bar{E}/dt$, с формулой (5.20), находим

$$\frac{d\beta}{dt} = (\beta_L - \beta) \left[\frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2} \right] = \frac{\beta_L - \beta}{T_1}, \quad (5.27)$$

где

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2}. \quad (5.28)$$

Формула (5.28) сначала была получена Гортеном при условии, что $|\beta - \beta_L| \ll \beta$ [21]. Как мы видим, в таком ограничении нет необходимости.

Большое преимущество формулы (5.28) состоит в том, что за счет постулирования понятия спиновой температуры учитывается спин-спиновое взаимодействие. На основании уравнений движения (5.14) нужно было бы предположить наличие большого числа постоянных времени, описывающих спин-решеточную релаксацию, однако постулат о спиновой температуре приводит к тому, что релаксация всей системы описывается одной экспонентой.

Рассматриваемые состояния n можно считать почти точными решениями ядерного спинового гамильтониана, между которыми (поскольку они не являются точными состояниями) происходят быстрые переходы, гарантирующие тепловое равновесие. Однако переходы между этими состояниями, которые возбуждаются решеткой, происходят очень редко. После каждого индуцированного решеткой перехода, нарушающего ядерное распределение, приближенные уровни восстанавливаются, так что, когда происходит следующий спиновый переход, индуцированный решеткой, спины уже оказываются в распределении, описываемом некоторой температурой. Здесь предполагается, что ошибкой, связанной с рассмотрением состояний n как точных решений, можно пренебречь.

§ 3. Ядерная релаксация в металле

Теперь обратимся к примеру применения формулы (5.28). Рассмотрим ядерную релаксацию в металле, вызываемую взаимодействием со спиновыми магнитными моментами электронов проводимости. Это основной релаксационный механизм.

В процессе спин-решеточной релаксации ядро совершает переходы, поглощая или отдавая энергию. Чтобы энергия сохранялась, в решетке должны происходить компенсирующие изменения. Поскольку существует связь с электронами проводимости, можно считать, что одновременно с ядерным переходом происходит электронный переход из некоторого состояния с волновым вектором \mathbf{k} и ориентацией спина s в состояние с \mathbf{k}' , s' . Можно представить этот процесс как задачу рассеяния. Обозначив ядерные квантовые числа начального и конечного состояний m и n соответственно, найдем, что число переходов в единицу времени $W_{mks, nk's'}$ из начального состояния ядра и электрона $|mks\rangle$ в конечное состояние $|nk's'\rangle$ определяется формулой

$$W_{mks, nk's'} = \frac{2\pi}{\hbar} |(mks|V|nk's')|^2 \delta(E_m + E_{ks} - E_n - E_{k's'}), \quad (5.29)$$

где V — взаимодействие, вызывающее рассеяние. При этом в (5.29) предполагается, что в состоянии $|ks\rangle$ электрон есть, а в $|k's'\rangle$ нет электрона. Полная вероятность ядерного перехода в единицу времени получается путем суммирования $W_{mks, nk's'}$ по всем начальным и конечным электронным состояниям. Имеем

$$W_{mn} = \sum_{\substack{ks \text{ заполненные} \\ k's' \text{ незаполненные}}} W_{mks, nk's'}. \quad (5.30)$$

Сумма по заполненным состояниям ks , конечно, эквивалентна суммированию по электронам. Можно отбросить ограничения на ks и $k's'$, введя величину p_{ks} , которая равна единице, если состояние ks заполнено, и равна нулю, если ks не заполнено. Это позволяет представить (5.30) в виде

$$W_{mn} = \sum_{\substack{ks \\ k's'}} W_{mks, nk's'} p_{ks} [1 - p_{k's'}]. \quad (5.31)$$

При усреднении (5.31) по ансамблю электронных систем нужно лишь заменить p_{ks} на функцию Ферми $f(E_{ks})$, которую мы сокращенно обозначим $f(ks)$:

$$W_{mn} = \sum_{\substack{ks \\ k's'}} W_{mks, nk's'} f(ks) [1 - f(k's')]. \quad (5.32)$$

Теперь нужно получить явное выражение для $W_{mks, nk's'}$. Для этого необходимо конкретизировать взаимодействие V . Для металлов, волновая функция которых вблизи поверхности Ферми в основном определяется s -состоянием, главный вклад во взаимодействие вносит связь ядерного и электронного спинов в s -состоянии электрона

$$V = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}). \quad (5.33)$$

Здесь мы считаем, что ядро со спином \mathbf{I} находится в начале координат. Волновую электронную функцию возьмем в виде произведений спиновой функции и функции Блоха $u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$. Следовательно, начальная волновая функция имеет вид

$$|mks\rangle = |m\rangle |s\rangle u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (5.34)$$

Теперь легко вычислить матричный элемент, входящий в (5.29):

$$(mks|V|nk's') = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 (m|\mathbf{I}|n)(s|\mathbf{S}|s') u_{\mathbf{k}}^*(0) u_{\mathbf{k}'}(0), \quad (5.35)$$

что дает

$$W_{mks, nk's'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{64\pi^2}{9} \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^4 \sum_{\alpha, \alpha' = x, y, z} (m|I_{\alpha}|n)(n|I_{\alpha'}|m) \times \\ \times (s|S_{\alpha}|s')(s'|S_{\alpha'}|s) |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 |u_{\mathbf{k}'}(0)|^2 \delta(E_m + E_{ks} - E_n - E_{k's'}). \quad (5.36)$$

Подставляя это выражение в (5.32), можно вычислить W_{mn} . Здесь опять встречается суммирование по \mathbf{k} и \mathbf{k}' медленно меняющейся функции. Как и выше, заменим суммирование интегралом, пользуясь плотностью состояний $g(E_{\mathbf{k}}, A)$, введенной в гл. 4, § 7. Это дает

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{64\pi^2}{9} \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^4 \sum_{\alpha\alpha'} (m|I_{\alpha}|n)(n|I_{\alpha'}|m) (s|S_{\alpha}|s')(s'|S_{\alpha'}|s) \times \\ \times \int |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 |u_{\mathbf{k}'}(0)|^2 f(\mathbf{k}, s) [1 - f(\mathbf{k}', s')] g(E_{\mathbf{k}}, A) \times \\ \times g(E_{\mathbf{k}'}, A') \delta(E_m - E_n + E_{ks} - E_{k's'}) dE_{\mathbf{k}} dA dE_{\mathbf{k}'} dA'. \quad (5.37)$$

Сначала интегрируем по dA и dA' , используя соотношения (4.149) и (4.150) и вводя опять среднее от $|u_{\mathbf{k}}(0)|^2$ по энергетической поверхности $E_{\mathbf{k}} \langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle_{E_{\mathbf{k}}}$. Предполагаем также, что энергия E_{ks} , входящая в функции Ферми, остается постоянной на поверхности постоянной $E_{\mathbf{k}}$. Это предположение должно выполняться, если спиновая энергия не зависит от положения на

поверхности E_k . Тогда легко проинтегрировать по $dE_{k'}$, используя наличие δ -функции. Имеем

$$E_{ks} + E_m = E_{k's'} + E_n \quad (5.38)$$

и, принимая $E_{ks} = E_k + E_s$, получаем

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{h} \frac{64\pi^2}{9} \gamma_e^2 \gamma_n^2 h^4 \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ s, s'}} (m|I_\alpha|n)(n|I_{\alpha'}|m)(s|S_\alpha|s')(s'|S_{\alpha'}|s) \times \\ \times \int \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_k} \langle |u_{k'}(0)|^2 \rangle_{E_{k'}} f(E_{ks}) [1 - f(E_{ks} + E_m - E_n)] \times \\ \times \rho(E_k) \rho(E_{k'}) dE_k, \quad (5.39)$$

$$E_{k'} = E_k + E_s - E_{s'} + E_m - E_n. \quad (5.40)$$

Так как изменение ядерной энергии $E_m - E_n$ очень мало по сравнению с kT , функцию Ферми $f(E_{ks} + E_m - E_n)$ можно заменить на $f(E_{ks})$. Это приводит к равенству $W_{mn} = W_{nm}$. На самом деле между W_{mn} и W_{nm} существует небольшое различие. Именно это малое различие приводит к установлению населенности ядерных уровней, соответствующей тепловому равновесию. Однако здесь при вычислении W_{mn} мы можем пренебречь этим различием, поскольку его влияние уже учтено в соотношении (5.23).

Кроме того, поскольку как $\rho(E_{k'})$, так и $\langle |u_{k'}(0)|^2 \rangle_{E_{k'}}$ представляют собой медленно меняющиеся функции $E_{k'}$, можно положить их равными своим значениям при $E_k = E_{k'}$. Мы будем оценивать $\rho(E_{k'})$ и т. д. по их значениям при E_{ks} . Это дает нам следующее выражение для интеграла (5.39):

$$\int_0^\infty \langle |u_k(0)|^2 \rangle_E \rho^2(E) f(E) [1 - f(E)] dE. \quad (5.41)$$

Здесь нижний предел интегрирования мы положили равным нулю, поскольку существенный вклад в интеграл вносит только область вблизи поверхности Ферми $E = E_F$.

Поскольку (5.41) не зависит от спиновых квантовых чисел s и s' , теперь можно вычислить сумму по спиновым состояниям в (5.39):

$$\sum_{s, s'} (s|S_\alpha|s')(s'|S_{\alpha'}|s) = \sum_s (s|S_\alpha S_{\alpha'}|s) = \\ = \text{Sp } S_\alpha S_{\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} \frac{1}{3} S(S+1)(2S+1) = \frac{\delta_{\alpha\alpha'}}{2}, \quad (5.42)$$

так как $S = 1/2$. Отсюда получаем

$$W_{mn} = \frac{64}{9} \pi^3 h^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \sum_\alpha (m|I_\alpha|n)(n|I_\alpha|m) \times \\ \times \int \langle |u_k(0)|^2 \rangle_E \rho^2(E) f(E) [1 - f(E)] dE. \quad (5.43)$$

Но

$$f(E) [1 - f(E)] = -kT \frac{df}{dE}, \quad (5.44)$$

что непосредственно следует из вида функции $f(E)$:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}.$$

Поэтому $f(E) [1 - f(E)]$ имеет резкий пик (фиг. 51) при $E \approx E_F$.

Поскольку $f(0) = 1$, $f(\infty) = 0$, а функция $f(E) [1 - f(E)]$ имеет пик только внутри интервала порядка kT , эта функция близка к δ -функции, если только другие функции под интегралом медленно меняются в этом интервале, т. е.¹⁾

$$f(E) [1 - f(E)] = kT \delta(E - E_F). \quad (5.45)$$

Используя этот результат, мы окончательно получаем

$$W_{mn} = \frac{64}{9} \pi^3 h^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \rho^2(E_F) kT \sum_\alpha (m|I_\alpha|n)^2. \quad (5.46)$$

¹⁾ Равенство (5.45) легко получить. Пусть $G(E)$ — медленно меняющаяся функция времени. Тогда, поскольку $f(E) [1 - f(E)]$ не равна нулю лишь внутри интервала kT вблизи точки E_F , можно разложить $G(E)$ в степенной ряд в окрестности E_F :

$$G(E) = G(E_F) + (E - E_F) \frac{dG}{dE} \Big|_{E_F} + \frac{(E - E_F)^2}{2!} \frac{d^2G}{dE^2} \Big|_{E_F} + \dots$$

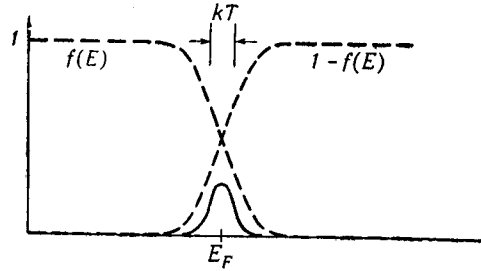
Таким образом,

$$\int_0^\infty G(E) f(E) [1 - f(E)] dE = G(E_F) \int_0^\infty f(E) [1 - f(E)] dE + \\ + \frac{dG}{dE} \Big|_{E_F} \int_0^\infty (E - E_F) f(1 - f) dE + \frac{d^2G}{dE^2} \Big|_{E_F} \int_0^\infty (E - E_F)^2 f(1 - f) dE + \dots$$

Первый член, согласно (5.44), дает $G(E_F)kT$. Второй равен нулю, так как подынтегральная функция нечетна относительно $E - E_F$, а третий член дает вклад, пропорциональный $(kT)^3$, что видно при замене переменной интегрирования E на $x \equiv E/kT$. Если пренебречь третьим и более высокими членами разложения, то результат совпадает с тем, который получается при замене $f(1 - f)$ на $kT \delta(E - E_F)$. Поправка по порядку величины меньше, чем $(kT/E_F)^2$. Точное значение интеграла зависит от вида функции $G(E)$.

Заметим, что W_{mn} пропорционально температуре T . Этот факт имеет простую физическую интерпретацию. Совершая переход, ядра передают электронам очень незначительную энергию по сравнению с kT . Поэтому большинство электронов не может принять участие в релаксации, так как близкие по энергии состояния, в которые они могут переходить, заполнены. Участвует в релаксации лишь небольшая часть электронов, относящаяся

Ф и г. 51. Функции $f(E)$, $1 - f(E)$ и $f(E)[1 - f(E)]$. Сплошной линией изображена функция $f(E)[1 - f(E)]$.



к определенной части распределения. Число этих электронов пропорционально kT .

Выражение (5.46) можно написать в виде

$$W_{mn} = a_{00} \sum_a |(m|I_a|n)|^2, \quad (5.47)$$

где величина a_{00} не зависит от ядерных состояний n и m . Если имеется не одно, а несколько ядер, то можно показать [22], что W_{mn} принимает вид суммы по индексам ядер i и j ($i, j = 1, 2, \dots, N$):

$$W_{mn} = \sum_{i,j} a_{ij} \sum_a (m|I_{ia}|n)(n|I_{ja}|m), \quad (5.48)$$

где при $i=j$ $a_{ij}=a_{00}$, а при $i \neq j$ a_{ij} быстро уменьшаются с увеличением расстояния между ядрами i и j . Эти члены возникают вследствие размазанности волновой функции электрона по многим ядрам, так что не одно, а много ядер участвуют в рассеянии электрона из данного начального состояния в данное конечное состояние.

Пользуясь нашей формулой для T_1 и выражением (5.47), получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= a_{00} \frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n,a} (m|I_a|n)(n|I_a|m)(E_m - E_n)^2}{\sum_m E_m^2} = \\ &= \frac{a_{00}}{2} \frac{\sum_{m,n,a} (m|[S\mathcal{H}, I_a]|n)(n|[S\mathcal{H}, I_a]|m)}{\sum_m E_m^2} = - \frac{a_{00}}{2} \frac{\sum_{a=x,y,z} \text{Sp}[S\mathcal{H}, I_a]^2}{\text{Sp } S\mathcal{H}^2}. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Подобное выражение получается и при использовании выражения (5.48). Важно отметить, что здесь нет необходимости пользоваться явным видом собственных функций и собственных значений, достаточно выполнить диагональное суммирование в каком угодно удобном представлении.

В случае одного спина квантовые числа m и n относятся к $2I+1$ собственным состояниям оператора I_z . Тогда, учитывая

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar H_0 I_z \quad (5.50)$$

и

$$[I_z, I_x] = iI_y \quad \text{и т. д.}, \quad (5.51)$$

находим

$$\begin{aligned} \sum_a \text{Sp}[\mathcal{H}, I_a]^2 &= -\gamma_n^2 \hbar^2 H_0^2 \text{Sp}(I_x^2 + I_y^2), \\ \sum_a \text{Sp } \mathcal{H}^2 &= \gamma_n^2 \hbar^2 H_0^2 \text{Sp } I_z^2, \end{aligned} \quad (5.52)$$

а поскольку

$$\text{Sp } I_x^2 = \text{Sp } I_y^2 = \text{Sp } I_z^2,$$

получаем

$$\frac{\sum_a \text{Sp}[\mathcal{H}, I_a]^2}{\text{Sp } \mathcal{H}^2} = -2, \quad (5.53)$$

$$\frac{1}{T_1} = a_{00} = \frac{64}{9} \pi^3 \hbar^3 \gamma_n^2 \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}^2 \rho^2(E_F) kT. \quad (5.54)$$

Величина $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$, которая входит в это выражение, имеется также в выражении для найтовского сдвига $\Delta H/H$:

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} \langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \chi_e^s. \quad (5.55)$$

Следовательно, можно использовать (5.55) для оценки $\langle |u_k(0)|^2 \rangle_{E_F}$; в результате получим

$$T_1 \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \left[\frac{\chi_e^s}{\rho(E_F)} \right]^2 \frac{1}{\pi kT} \frac{1}{\gamma_n^2 \hbar^3}. \quad (5.56)$$

Для ферми-газа невзаимодействующих спинов можно показать, что χ_e^s определяется выражением

$$\chi_0^s = \frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{2} \rho_0(E_F), \quad (5.57)$$

где индекс нуль у χ^s и $\rho(E_F)$ соответствует приближению невзаимодействующих электронов. В этом приближении получаем соотношение

$$T_1 \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi kT} \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2}. \quad (5.58)$$

которое обычно называют соотношением Корринги по имени автора, впервые его опубликовавшего [23]. Это соотношение очень удобно использовать для того, чтобы по измеряемым значениям найтовского сдвига находить времена спин-решеточной релаксации. Более точное соотношение получается из (5.56) и (5.57) и имеет вид

$$T_1 \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi kT} \frac{\gamma_e^s}{\gamma_n^2} \left[\frac{\chi_e^s}{\chi_0^s} \frac{\rho_0(E_F)}{\rho(E_F)} \right]^2. \quad (5.59)$$

Время T_1 , входящее в соотношение Корринги, представляет собой только один вклад во время релаксации, а именно вклад, обусловленный взаимодействием ядер с магнитными моментами электронов в s -состоянии. Поэтому можно ожидать, что экспериментальное значение T_1 будет меньше теоретического. В связи с этим интересно рассмотреть таблицу, составленную Пайнсом [10] (табл. 3). В этой таблице приведены экспериментальные значения T_1 , значения, вычисленные с помощью соотношения Корринги (5.58), и значения, вычисленные с помощью соотношения (5.59) с использованием полученных Пейнсом теоретических значений χ_e^s/χ_0^s и $\rho_0(E_F)/\rho(E_F)$.

Таблица 3
Экспериментальные и теоретические значения T_1 (в мсек)

	Экспериментальное значение	Значение Корринги	Значение Пайнса
Li	150±5	88	232
Na	15,9±0,3	10,3	18,1
Rb ⁹⁵	2,75±0,2	2,1	2,94
Cu	3,0±0,6	2,3	4,0
Al	6,3±0,1	5,1	6,5

Мы замечаем, что значения T_1 , вычисленные с помощью соотношения Корринги, всегда *меньше* экспериментальных значений. Это несоответствие не может быть отнесено за счет других релаксационных процессов, так как если их учесть, то теоретическое значение T_1 будет еще меньше, чем значение, вычисленное с помощью соотношения Корринги, и несоответствие будет еще больше. С другой стороны, значения T_1 , полученные Пайнсом на основе учета взаимодействия электронов друг с другом, *больше*, чем экспериментальные значения. Расхождение между значениями Пайнса и экспериментальными значениями, возможно, является мерой вклада других релаксационных процессов, которые здесь не учитывались.

§ 4. Матрица плотности. Общие соотношения

Как отмечалось выше, понятие спиновой температуры применимо не всегда. Теперь мы рассмотрим метод исследования, очень полезный в тех случаях, когда понятие спиновой температуры не применимо, — метод матрицы плотности [24].

Этот метод имеет также то преимущество, что он позволяет рассмотреть процессы как продольной, так и поперечной релаксации (релаксации I_z и I_x, I_y). Он особенно пригоден для исследования в тех случаях, когда резонансная линия сужена за счет движения ядер. Этот метод применим также к широким спектральным линиям; в этом случае он может быть использован для альтернативного вывода формулы для T_1 , приведенной в § 3. Как мы увидим ниже, этот метод представляет собой просто вариант обычной нестационарной теории возмущений в наиболее удобной форме.

Начнем с рассмотрения системы, описываемой волновой функцией Ψ в некоторый момент времени, и поставим вопрос о том, каково среднее значение $\langle M_x \rangle$ некоторого оператора, например оператора x -составляющей намагниченности M_x . Имеем

$$\langle M_x \rangle = (\Psi, M_x \Psi). \quad (5.60)$$

Разложим теперь Ψ по полному набору не зависящих от времени, ортонормированных функций u_n :

$$\Psi = \sum_n c_n u_n. \quad (5.61)$$

Если Ψ изменяется во времени, то c_n также изменяются во времени. Используя функции u_n , получаем

$$\langle M_x \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n (m | M_x | n). \quad (5.62)$$

Если изменить волновую функцию, то изменится и $\langle M_x \rangle$, так как коэффициенты $c_m^* c_n$ станут другими, а матричные элементы $\langle m | M_x | n \rangle$ останутся прежними. Соответственно для данной Ψ при вычислении средних значений разных операторов матричные элементы различны, а коэффициенты $c_m^* c_n$ остаются теми же. Коэффициенты $c_n c_m^*$ удобно представлять в виде матрицы. Заметим, что для вычисления какого-либо наблюдаемого значения необходимо знать или все c_n , или все произведения $c_n c_m^*$. Однако, поскольку для вычисления наблюдаемых свойств системы всегда желательно иметь коэффициенты c в виде произведений, знание произведений более полезно, чем знание отдельных коэффициентов c .

Матрицу $c_n c_m^*$ можно считать некоторым оператором P , определяемым своими матричными элементами:

$$(n|P|m) = c_n c_m^*. \quad (5.63)$$

Пользуясь (5.63), мы можем записать

$$\langle M_x \rangle = \sum_{n,m} (n|P|m) (m|M_x|n). \quad (5.64)$$

Результат действия оператора P на функцию u_m можно представить в виде

$$Pu_m = \sum_n a_n u_n, \quad (5.65)$$

поскольку функции u_n составляют полный набор. Как обычно, значения a_n находим, умножая обе стороны слева на u_n^* и интегрируя:

$$a_n = \int u_n^* Pu_m d\tau = (n|P|m). \quad (5.66)$$

Отсюда

$$Pu_m = \sum_n u_n (n|P|m). \quad (5.67)$$

Аналогично находим

$$M_x u_n = \sum_m u_m (m|M_x|n). \quad (5.68)$$

Следовательно,

$$PM_x u_n = \sum_m Pu_m (m|M_x|n) = \sum_{m,n'} u_{n'} (n'|P|m) (m|M_x|n) \quad (5.69)$$

и, таким образом,

$$(n'|PM_x|n) = \sum_m (n'|P|m) (m|M_x|n). \quad (5.70)$$

Пользуясь (5.70), получаем

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle &= \sum_{m,n} (n|P|m) (m|M_x|n) = \\ &= \sum_n (n|PM_x|n) = \text{Sp } PM_x = \text{Sp } M_x P. \end{aligned} \quad (5.71)$$

Заметим также, что P — эрмитов оператор. Докажем это: по определению, эрмитов оператор P должен удовлетворять соотношениям

$$\int u_n^* Pu_m d\tau \equiv \int (Pu_n)^* u_m d\tau = \left[\int u_m^* Pu_n d\tau \right]^*, \quad (5.72)$$

или

$$(n|P|m) = (m|P|n)^*. \quad (5.73)$$

Но

$$(n|P|m) = c_n c_m^*, \quad (m|P|n) = c_m c_n^* \quad (5.74)$$

и, следовательно, соотношение (5.73) выполняется.

Часто приходится иметь дело с задачами, в которых необходимо вычислить среднее значение по ансамблю систем. В этом случае матричные элементы $c_n c_m^*$ меняются от системы к системе, поскольку они имеют различные волновые функции, но матричные элементы $(m|M_x|n)$ одинаковы. Обозначая чертой усреднение по ансамблю, мы можем написать

$$\overline{\langle M_x \rangle} = \sum_{n,m} \overline{c_n c_m^*} (m|M_x|n). \quad (5.75)$$

Величины $\overline{c_n c_m^*}$ образуют матрицу, которую мы назовем «матрицей плотности». Будем рассматривать ее как матрицу оператора ρ , определяемого соотношением

$$(n|\rho|m) = \overline{c_n c_m^*} = \overline{(n|P|m)}. \quad (5.76)$$

Поскольку P — эрмитов оператор, очевидно, что ρ — также эрмитов оператор. Теперь вместо (5.64) имеем

$$\overline{\langle M_x \rangle} = \sum_{n,m} (n|\rho|m) (m|M_x|n) = \text{Sp } \rho M_x = \text{Sp } M_x \rho. \quad (5.77)$$

В дальнейшем для упрощения обозначений мы будем опускать черту, обозначающую усреднение по ансамблю; при этом, конечно, нужно помнить, что всякий раз, когда используется символ ρ , предполагается усреднение по ансамблю.

Волновая функция Ψ , описывающая рассматриваемую систему, конечно, изменяется со временем. Поскольку функции u_n не зависят от времени, зависимость от времени должна содержаться в коэффициентах c_n . Легко найти дифференциальное уравнение для коэффициентов c_n , содержащее гамильтониан системы \mathcal{H} , поскольку

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi, \quad (5.78)$$

откуда, пользуясь (5.61), можно получить

$$-\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dc_n}{dt} u_n = \sum_n c_n \mathcal{H} u_n.$$

Уравнение для определенного коэффициента, например c_k , можно найти, умножая обе стороны на u_k^* и интегрируя:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{dc_k}{dt} = \sum_n c_n (k|\mathcal{H}|n). \quad (5.79)$$

Это уравнение представляет собой хорошо известный исходный пункт нестационарной теории возмущений. Пользуясь уравнением (5.79), находим дифференциальное уравнение для матричных элементов оператора P :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(k|P|m) &= \frac{d}{dt}(c_k c_m^*) = c_k \frac{dc_m^*}{dt} + \frac{dc_k}{dt} c_m^* = \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_n [c_k c_n^* (n|\mathcal{H}|m) - (k|\mathcal{H}|n) c_n c_m^*] = \frac{i}{\hbar} (k|P\mathcal{H} - \mathcal{H}P|m). \end{aligned} \quad (5.80)$$

Здесь в последнем равенстве использовано соотношение (5.70). Уравнение (5.80) можно записать в операторной форме

$$\frac{dP}{dt} = \frac{i}{\hbar} [P, \mathcal{H}]. \quad (5.81)$$

Это уравнение очень похоже на уравнение (2.31) для производной по времени от оператора наблюдаемой величины, за исключением другого знака в правой части.

Если мы выполним усреднение по ансамблю на различных этапах вывода (5.80), считая \mathcal{H} одинаковым для всех членов ансамбля, то найдем уравнение для матрицы плотности ρ . Поскольку при усреднении P просто заменяется на ρ , уравнение для ρ имеет вид

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}]. \quad (5.82)$$

Матрица плотности представляет собой квантовомеханический аналог классической плотности точек в фазовом пространстве, а уравнение (5.82) является квантовомеханической формой теоремы Лиувилля, описывающей изменение плотности со временем в фиксированной точке фазового пространства.

Если \mathcal{H} не зависит от времени, то можно получить формальное решение уравнения (5.82) в виде

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t} \rho(0) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}t}. \quad (5.83)$$

В представлении функций u_n , являющихся собственными функциями гамильтониана \mathcal{H} , найдем, например,

$$\begin{aligned} (k|\rho(t)|m) &= \int u_k^* e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t} \rho(0) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}t} u_m d\tau = \\ &= \int (e^{(i/\hbar)\mathcal{H}t} u_k)^* \rho(0) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}t} u_m d\tau. \end{aligned} \quad (5.84)$$

Воспользовавшись тем, что $\mathcal{H}u_m = E_m u_m$, а также разложением в степенной ряд экспоненциального оператора для зависящего

от времени матричного элемента, выраженного через матричный элемент при $t=0$, найдем

$$(k|\rho(t)|m) = e^{(i/\hbar)(E_m - E_k)t} (k|\rho(0)|m). \quad (5.85)$$

До сих пор мы говорили о матрице плотности, не обращаясь к явному виду оператора ρ . Для конкретности теперь сделаем это. Возьмем, например, спиновую систему, находящуюся в состоянии теплового равновесия при температуре T . Примем также, что наши базисные состояния u_n являются собственными состояниями гамильтониана задачи \mathcal{H}_0 . Тогда населенности собственных состояний задаются множителями Больцмана, тем самым определяя диагональные элементы ρ :

$$\overline{c_m c_m^*} = \frac{e^{-E_m/kT}}{Z}, \quad (5.86)$$

где, как обычно,

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT}.$$

Если написать

$$c_n = |c_n| e^{i\alpha_n},$$

то мы имеем

$$\overline{c_m c_n^*} = \overline{|c_m| |c_n| e^{i(\alpha_m - \alpha_n)}}. \quad (5.87)$$

Обычно в статистической механике предполагается, что фазы α_n статистически независимы от амплитуд $|c_n|$ и, кроме того, что α_m или α_n принимают все возможные значения с одинаковой вероятностью. Эта гипотеза, называемая гипотезой случайных фаз, приводит к тому, что все недиагональные элементы в (5.87) обращаются в нуль. Если, например, вычислять среднюю намагниченность, перпендикулярную постоянному полю, для групп невзаимодействующих спинов, как это делалось при выводе выражения (2.19), то обращение в нуль недиагональных элементов ρ привело бы к исчезновению поперечных составляющих намагниченности, что и должно быть, конечно, при тепловом равновесии. Вообще из соотношения (5.85) видно, что недиагональные элементы ρ гармонически осциллируют со временем. Если они не равны нулю, то должно существовать некоторое наблюдаемое свойство системы, которое осциллирует со временем в соответствии с (5.85). Но тогда не будет истинного теплового равновесия, поскольку предполагается, что при тепловом равновесии все свойства системы не зависят от времени. Следовательно, необходимо принять, что все недиагональные элементы обращаются в нуль. Однако из соотношения (5.85) (которое применимо в случае, когда базисные функции являются собственными функциями гамильтониана) видно, что если

недиагональные элементы обращаются в нуль в какой-либо момент времени, то они равны нулю все время.

Таким образом, мы имеем

$$(n|\rho|m) = \frac{\delta_{mn}}{Z} e^{-E_n/kT}. \quad (5.88)$$

Следует заметить, что оператор ρ занимает особое положение, отличающееся от большинства других операторов, таких, как, например, оператор импульса. Последний в отсутствие магнитного поля всегда равен $\hbar\nabla/i$. В то же время матрица плотности в данном представлении может быть определена совершенно произвольно; необходимо лишь, чтобы выполнялись следующие условия: матрица плотности должна быть эрмитовой, ее диагональные элементы должны быть больше нуля или равны нулю, а их сумма должна быть равна единице. Следовательно, оператор ρ заранее не известен. Однако в некоторых случаях матричные элементы $(n|\rho|m)$ могут быть получены очень просто из определения оператора ρ . Если это возможно, то для вычисления свойств системы можно пользоваться операторным методом. Поставим теперь вопрос: какой оператор будет давать матричные элементы (5.88) с учетом того, что функции u_n являются собственными функциями \mathcal{H}_0 . Пользуясь тем, что

$$e^{-\mathcal{H}_0/kT} u_m = e^{-E_m/kT} u_m \quad (5.89)$$

(это можно доказать, разлагая экспоненты в ряд), легко заметить, что ρ имеет следующий явный вид:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\mathcal{H}_0/kT}. \quad (5.90)$$

Воспользуемся теперь этим выражением для вычисления среднего значения некоторой физической величины. Например, предположим, что имеется ансамбль невзаимодействующих друг с другом спинов со спином I , на которые действует постоянное внешнее поле. Тогда \mathcal{H}_0 имеет вид гамильтониана для одного спина

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma_n \hbar H_0 I_z. \quad (5.91)$$

Проиллюстрируем применение матрицы плотности на примере вычисления среднего значения z -компоненты намагниченности $\langle M_z \rangle$. Имеем

$$\langle M_z \rangle = \text{Sp } M_z \rho = \frac{1}{Z} \text{Sp } M_z e^{-\mathcal{H}_0/kT}. \quad (5.92)$$

В приближении высоких температур можно разложить экспоненту, оставляя только первые члены разложения. Пользуясь

тем, что $\text{Sp } M_z = 0$, получим

$$\langle M_z \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp } M_z \left(1 - \frac{\mathcal{H}_0}{kT} + \dots \right) \approx \frac{1}{Z} \text{Sp } \left(\frac{\gamma_n^2 \hbar^2 H_0^2 I_z^2}{kT} \right). \quad (5.93)$$

В предельном случае высоких температур $Z = 2I + 1$. Так как $\text{Sp } I_z^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1)$, среднее $\langle M_z \rangle$ будет равно

$$\langle M_z \rangle = \frac{\gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} H_0. \quad (5.94)$$

В этом выражении мы узнаем закон Кюри для намагниченности. Следовательно, метод матрицы плотности представляет собой удобный и компактный способ вычисления равновесных свойств системы.

Очень часто гамильтониан состоит в основном из не зависящей от времени части \mathcal{H}_0 и малой добавки $\mathcal{H}_1(t)$, зависящей от времени. В этом случае уравнение движения для матрицы плотности имеет вид

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1]. \quad (5.95)$$

Если бы \mathcal{H}_1 было равно нулю, то решение уравнения (5.95) имело бы вид

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t} \rho(0) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t}. \quad (5.96)$$

Определим теперь величину ρ^* (звездочка не имеет смысла комплексного сопряжения) с помощью соотношения

$$\rho(t) = e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t} \rho^*(t) e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t}. \quad (5.97)$$

Сравнивая (5.96) и (5.97), мы видим, что если \mathcal{H}_1 равно нулю, то ρ^* должно быть постоянной. (Заметим, кроме того, что при $t=0$ ρ^* совпадает с ρ .) Тогда в случае малого \mathcal{H}_1 можно ожидать, что ρ^* медленно изменяется со временем. Подставляя (5.97) в левую часть уравнения (5.95), получаем дифференциальное уравнение для ρ^* :

$$-\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_0, \rho] + e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t} \frac{d\rho^*}{dt} e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1]. \quad (5.98)$$

Заметим, что коммутатор ρ с \mathcal{H}_0 сокращается в обеих частях уравнения. Тогда, умножая слева на $\exp(i\mathcal{H}_0 t/\hbar)$ и справа на $\exp(-i\mathcal{H}_0 t/\hbar)$ и вводя $\mathcal{H}_1^*(t)$, определяемое соотношением

$$\mathcal{H}_1^* = e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_1 e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_0 t}, \quad (5.99)$$

получим из (5.98)

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*, \mathcal{H}_1^*(t)]. \quad (5.100)$$

Из (5.100) мы видим, что, как уже указывалось, оператор ρ^* будет не зависящим от времени, если \mathcal{H}_1 равно нулю.

Преобразование оператора \mathcal{H}_1 , определяемое соотношением (5.99), является каноническим, а новое представление, связанное с ним, называется *представлением взаимодействия*. Рассмотрим связь между ρ и ρ^* , используя разложение волновой функции Ψ в ряд в виде

$$\Psi = \sum_n a_n e^{-(i/\hbar) E_n t} u_n \quad (5.101)$$

вместо разложения

$$\Psi = \sum_n c_n u_n. \quad (5.102)$$

Здесь u_n и E_n — собственные функции и собственные значения гамильтониана \mathcal{H}_0 . Если \mathcal{H}_1 равно нулю, то a_n постоянны во времени. Покажем теперь, что $a_n a_m^*$ равно просто $(n|\rho^*|m)$. В начале заметим, что замена $\rho(0)$ на ρ^* в выражениях (5.83) — (5.85) дает

$$(n|\rho^*|m) = e^{(i/\hbar)(E_n - E_m)t} (n|\rho|m). \quad (5.103)$$

Поскольку выражения (5.101) и (5.102) дают одно и то же Ψ , имеем

$$c_n = a_n e^{-(i/\hbar) E_n t}. \quad (5.104)$$

Отсюда

$$a_n a_m^* = c_n c_m^* e^{(i/\hbar)(E_n - E_m)t}. \quad (5.105)$$

Сравнивая (5.105) с (5.103), получаем

$$\overline{a_n a_m^*} = (n|\rho^*|m), \quad (5.106)$$

что и требовалось доказать. Так же просто связаны между собой $(n|\mathcal{H}_1^*|m)$ и $(n|\mathcal{H}_1|m)$. Точно так же, как мы получили из (5.83) выражение (5.85), найдем

$$\begin{aligned} (n|\mathcal{H}_1^*|m) &= \int u_n^* e^{(i/\hbar) \mathcal{H}_0 t} \mathcal{H}_1 e^{-(i/\hbar) \mathcal{H}_0 t} u_m dt = \\ &= e^{(i/\hbar)(E_n - E_m)t} (n|\mathcal{H}_1|m). \end{aligned} \quad (5.107)$$

Теперь приступим к решению уравнения движения для ρ^* (5.100). Интегрируя по t , получаем

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(t'), \mathcal{H}_1^*(t')] dt'. \quad (5.108)$$

Это не является решением, так как $\rho^*(t')$ под интегралом неизвестно. Получим приближенное решение, заменяя $\rho^*(t')$

его значением при $t=0$, т. е. $\rho^*(0)$. Тогда имеем

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t')] dt'. \quad (5.109)$$

Можно улучшить приближение с помощью итерирования, подставляя вместо $\rho^*(t')$ в уравнение (5.108) выражение (5.109). Найдем

$$\begin{aligned} \rho^*(t) &= \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \left[\left(\rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t'')] dt'' \right), \mathcal{H}_1^*(t') \right] dt' = \\ &= \rho^*(0) + \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t')] dt' + \\ &\quad + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} [[\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t'')], \mathcal{H}_1^*(t')] dt' dt''. \end{aligned} \quad (5.110)$$

Этот процесс можно продолжить. Поскольку каждая итерация добавляет член, содержащий \mathcal{H}_1^* в степени, на единицу более высокой, последовательное итерирование приводит к разложению по все более высоким степеням взаимодействия \mathcal{H}_1 . Для наших целей не понадобятся члены выше второй степени. В действительности удобнее вычислить производную от ρ^* . Дифференцируя выражение (5.110), получаем

$$\frac{d\rho^*(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t)] + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t')], \mathcal{H}_1^*(t)] dt'. \quad (5.111)$$

Важно отметить, что выражение (5.111) совершенно эквивалентно выражениям, получаемым во втором порядке обычной нестационарной теории возмущений. Однако вместо того, чтобы определять a_n и a_m , мы находим произведения $a_n a_m^*$, которые более непосредственно используются при вычислении средних значений.

§ 5. Матрица плотности. Пример

Поскольку формальные уравнения для матрицы плотности очень сложны, полезно рассмотреть пример, который сделает обсуждение более конкретным. Вычислим вероятность перехода в единицу времени из состояния k в состояние m . Примем, что в момент времени $t=0$ заполнено только состояние k . Это предположение не является необходимым, однако оно обладает тем

преимуществом, что в этом случае $(d/dt)(m|\rho|m)$ сразу дает вероятность перехода в единицу времени.

Таким образом, вначале все c_n равны нулю за исключением c_k . Отсюда следует, что при $t=0$ отличен от нуля только один матричный элемент матрицы плотности $(k|\rho|k)$, который равен единице. Пользуясь соотношением (5.103), находим, что для всех m и n , для которых не выполняется условие $n=m=k$,

$$(n|\rho^*(0)|m) = (n|\rho(0)|m) = 0, \quad (5.112)$$

а

$$(k|\rho^*(0)|k) = (k|\rho(0)|k) = 1.$$

Взяв матричный элемент между состояниями m и m в (5.111) и воспользовавшись снова соотношением (5.103), получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m|\rho^*(t)|m) &= \frac{d}{dt}(m|\rho|m) = \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_n \underbrace{[m|\rho^*(0)|n](n|\mathcal{H}_1^*|m)}_A - \underbrace{[m|\mathcal{H}_1^*|n](n|\rho^*(0)|m)]}_B + \\ &+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \underbrace{(m|[\rho^*(0)\mathcal{H}_1^*(t')\mathcal{H}_1^*(t) - \mathcal{H}_1^*(t')\rho^*(0)\mathcal{H}_1^*(t) -}_{C} \\ &- \underbrace{\mathcal{H}_1^*(t)\rho^*(0)\mathcal{H}_1^*(t') + \mathcal{H}_1^*(t)\mathcal{H}_1^*(t')\rho^*(0)]}_F |m) dt'}. \end{aligned} \quad (5.113)$$

Рассмотрим сначала члены A и B . Так как $m \neq k$ (переход между двумя различными состояниями), то, согласно (5.112), A и B равны нулю. Чтобы рассмотреть члены вида C , заметим, что

$$(m|\rho^*(0)\mathcal{H}_1^*(t')\mathcal{H}_1^*(t)|m) = \sum_{m'} (m|\rho^*(0)|m')(m'|\mathcal{H}_1^*(t')\mathcal{H}_1^*(t)|m).$$

Поскольку

$$(m|\rho^*(0)|m') = 0 \quad (m \neq k),$$

члены C и F обращаются в нуль, что приводит в результате к выражению

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m|\rho|m) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [(m|\mathcal{H}_1^*(t')|k)(k|\mathcal{H}_1^*(t)|m) + \\ &+ (m|\mathcal{H}_1^*(t)|k)(k|\mathcal{H}_1^*(t')|m)] dt'. \end{aligned} \quad (5.114)$$

Матричные элементы под интегралом можно преобразовать с помощью соотношения (5.107) следующим образом:

$$(m|\mathcal{H}_1^*(t)|n) = e^{(i/\hbar)(E_m - E_n)t} (m|\mathcal{H}_1(t)|n). \quad (5.115)$$

Введем новые сокращенные обозначения. Определим квантовые числа m , n и т. д. через соответствующие энергии, измеряемые в радианах в единицу времени:

$$\frac{E_m}{\hbar} \equiv m, \quad \frac{E_k}{\hbar} \equiv k \quad \text{и т. д.} \quad (5.116)$$

С учетом (5.115) и (5.116) получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(m|\rho|m) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [(m|\mathcal{H}_1(t')|k)(k|\mathcal{H}_1(t)|m)e^{i(m-k)(t'-t)} + \\ &+ (m|\mathcal{H}_1(t)|k)(k|\mathcal{H}_1(t')|m)e^{i(m-k)(t-t')}] dt'. \end{aligned} \quad (5.117)$$

До сих пор наши уравнения совершенно не зависели от вида возмущения $\mathcal{H}_1(t)$. Например, возмущение могло бы синусоидально изменяться во времени. В нашем примере примем, что $\mathcal{H}_1(t)$ — случайная функция времени. При этом рассматривается набор ансамблей систем с одинаковыми \mathcal{H}_0 и $\rho(0)$. Однако $\mathcal{H}_1(t)$ меняется от одного ансамбля к другому (свойства этих изменений рассмотрены ниже). Следовательно, необходимо усреднять по ансамблям. Обозначим это усреднение чертой сверху. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\overline{m|\rho|m}) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [\overline{(m|\mathcal{H}_1(t')|k)(k|\mathcal{H}_1(t)|m)}e^{i(m-k)(t'-t)} + \\ &+ \overline{(m|\mathcal{H}_1(t)|k)(k|\mathcal{H}_1(t')|m)}e^{i(m-k)(t-t')}] dt'. \end{aligned} \quad (5.118)$$

Предположим, например, что $\mathcal{H}_1(t)$ представляет собой диполь-дипольное взаимодействие ядерных моментов в жидкости. Оно изменяется со временем вследствие теплового движения в жидкости. Это движение, вообще говоря, различно в разных частях жидкости, находящихся при одной и той же температуре. Кроме того, примем, что средние значения по ансамблю, такие, как

$$\overline{(m|\mathcal{H}_1(t')|k)(k|\mathcal{H}_1(t)|m)}, \quad (5.119)$$

не зависят от t и t' в отдельности, а зависят только от разности

$$t - t' = \tau. \quad (5.120)$$

Тем самым предполагается, что

$$\overline{(m|\mathcal{H}_1(t - \tau)|k)(k|\mathcal{H}_1(t)|m)} \quad (5.121)$$

не зависит от t и является функцией τ , а также двух уровней энергии m и k . Тот факт, что (5.121) не зависит от t ,

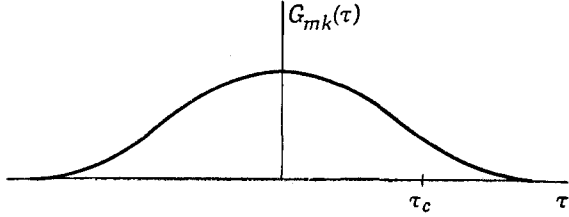
означает стационарный характер возмущения¹⁾. Зависимость (5.121) от τ , m и k позволяет определить функцию $G_{mk}(\tau)$ в виде

$$G_{mk}(\tau) = \overline{(m | \mathcal{H}_1(t - \tau) | k) (k | \mathcal{H}_1(t) | m)}. \quad (5.122)$$

Поскольку $\mathcal{H}_1(t)$ — стационарное возмущение, имеем

$$\begin{aligned} G_{mk}(\tau) &= \overline{(m | \mathcal{H}_1(t) | k) (k | \mathcal{H}_1(t + \tau) | m)} = \\ &= \overline{(k | \mathcal{H}_1(t + \tau) | m) (m | \mathcal{H}_1(t) | k)} = G_{km}(-\tau). \end{aligned} \quad (5.123)$$

Функция $G_{mk}(\tau)$ называется «функцией корреляции» для $\mathcal{H}_1(t)$, так как она показывает, насколько \mathcal{H}_1 в данный мо-



Фиг. 52. Вид функции $G_{mk}(\tau)$ для типичной физической системы.

мент времени коррелирована с ее значением в последующий момент времени. Для типичного возмущения

$$(k | \mathcal{H}_1(t) | m) = 0. \quad (5.124)$$

Если бы $\mathcal{H}_1(t)$ и $\mathcal{H}_1(t + \tau)$ были независимы, то можно было бы усреднить оба множителя в произведении по отдельности и получить

$$G_{mk}(\tau) = \overline{(k | \mathcal{H}_1(t) | m) (m | \mathcal{H}_1(t + \tau) | k)} = 0. \quad (5.125)$$

Однако при $\tau = 0$

$$G_{mk}(0) = \overline{(k | \mathcal{H}_1(t) | m)^2} \geq 0. \quad (5.126)$$

Для реальной физической системы возмущение $\mathcal{H}_1(t)$ меняется во времени вследствие какого-либо физического движения. Для значений времени, меньших некоторого критического времени τ_c , называемого «временем корреляции», можно пренебречь движением и считать, что $\mathcal{H}_1(t) \approx \mathcal{H}_1(t + \tau)$. Однако для $\tau > \tau_c$ значения $\mathcal{H}_1(t + \tau)$ становятся все менее коррелированными с $\mathcal{H}_1(t)$, и при достаточно больших τ функция G_{mk} стремится к нулю. Таким образом, $G_{mk}(\tau)$ имеет максимум при $\tau = 0$ и спадает при $|\tau| > \tau_c$, как это показано на фиг. 52. Функция $\mathcal{H}_1(t)$,

¹⁾ Можно было бы рассмотреть более общий случай, но это сделало бы все выводы значительно более сложными.

которая имеет определенные выше свойства, будет в дальнейшем называться «стационарной случайной функцией времени».

Пользуясь этим определением функции $G_{mk}(\tau)$, представим уравнение (5.118) в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (m | \rho | m) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [G_{mk}(\tau) e^{-i(m-k)\tau} + G_{mk}(-\tau) e^{i(m-k)\tau}] d\tau = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-t}^t G_{mk}(\tau) e^{-i(m-k)\tau} d\tau. \end{aligned} \quad (5.127)$$

Это уравнение дает скорость изменения $(m | \rho | m)$ в зависимости от времени t . Однако если $t \gg \tau_c$, то пределы интегрирования можно продолжить до $\pm\infty$, и, таким образом, скорость $(d/dt) (m | \rho | m)$ не зависит от времени. В области $0 < t < \tau_c$ вероятность перехода зависит от времени. Кроме того, очевидно, населенность уровня m ($m | \rho | m$) должна быть много меньше единицы, так как в противном случае это означало бы значительное изменение начальной населенности $(k | \rho | k)$, что противоречит условию применимости теории возмущений.

Будем рассматривать теперь только значения времени, большие τ_c , считая при этом, что для них населенность $(m | \rho | m)$ не принимает слишком больших значений. Тогда получим

$$\frac{d}{dt} (m | \rho | m) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{mk}(\tau) e^{-i(m-k)\tau} d\tau \equiv W_{km}, \quad (5.128)$$

где W_{km} — вероятность перехода в единицу времени из состояния k в состояние m .

Выражение (5.128) тесно связано с хорошо известным результатом нестационарной теории возмущений

$$W_{km} = \frac{2\pi}{\hbar} |(k | V | m)|^2 \rho(E_f),$$

где $(k | V | m)$ — матричный элемент взаимодействия между состояниями k и m , а $\rho(E_f)$ — плотность конечных состояний. Действительно, обращаясь к формуле (5.122), можно увидеть, что W_{km} в выражении (5.127) включает произведение двух матричных элементов возмущения. В нашем случае уровни энергии строго дискретны, а возмущение имеет частотное распределение, тогда как обычно возмущение монохроматично, а энергетический спектр размазан. Ввиду указанного сходства с обычной нестационарной теорией возмущений не вызывает удивления обращение в нуль членов A и B в выражении (5.113), которые включают в себя только один матричный элемент возмущения.

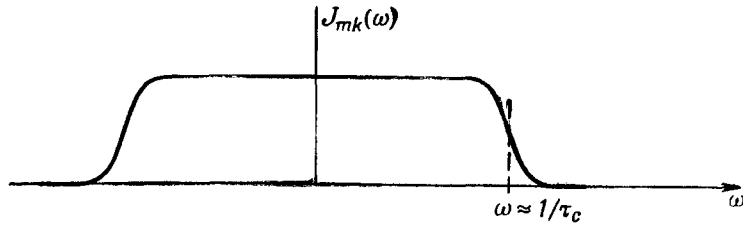
Интеграл (5.128) напоминает преобразование Фурье. Поэтому определим величину $J_{mk}(\omega)$ соотношением

$$J_{mk}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{mk}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (5.129)$$

и запишем обратное соотношение

$$G_{mk}(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J_{mk}(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega. \quad (5.130)$$

Величину $J_{mk}(\omega)$ можно считать спектральной плотностью матрицы взаимодействия $G_{mk}(\tau)$. Следовательно, можно ожидать,



Фиг. 53. Характерная кривая спектральной плотности.

что величина J_{mk} распределена в области частот до $\omega \sim 1/\tau_c$, как показано на фиг. 53. Пользуясь определением J_{mk} , можно написать

$$W_{km} = \frac{J_{mk}(m-k)}{\hbar^2}. \quad (5.128a)$$

В типичном случае матричный элемент $\langle m | \mathcal{H}_1(t) | k \rangle$ с течением времени принимает ряд значений. При изменении, например, температуры скорость изменения $\langle m | \mathcal{H}_1(t) | k \rangle$ может увеличиваться или уменьшаться (меняется τ_c), однако ряд значений, которые пробегает этот матричный элемент, остается неизменным. В качестве физического примера рассмотрим два ядра, связанные диполь-дипольным взаимодействием, величина которого зависит от их относительного расположения. Если ядра диффундируют одно относительно другого, то их взаимодействие принимает различные значения. Возможные значения этого взаимодействия не зависят от скорости диффузии; они зависят только от радиуса-вектора, проведенного от одного ядра к другому, и от пространственной ориентации их моментов. Однако время,

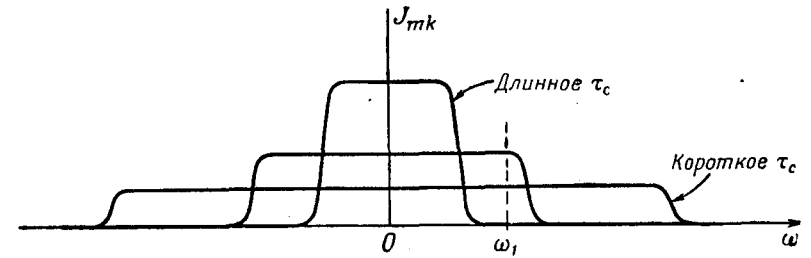
в течение которого имеет место каждое значение взаимодействия, зависит от скорости диффузии. Заметим, что величина

$$|\langle m | \mathcal{H}_1(t) | k \rangle|^2 = G_{mk}(0) \quad (5.131)$$

не зависит от τ_c . Но из (5.130) имеем

$$G_{mk}(0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J_{mk}(\omega) d\omega, \quad (5.131a)$$

откуда видно, что площадь под кривой спектральной плотности остается *постоянной* при изменении τ_c . Кривые $J_{mk}(\omega)$ для трех различных значений τ_c показаны на фиг. 54. Простое следствие



Фиг. 54. Кривые $J_{mk}(\omega)$ для трех значений времени корреляции τ_c .

При изменении τ_c площадь под кривыми остается постоянной; $J_{mk}(\omega_1)$ имеет наибольшее значение для кривой со средним значением τ_c .

из того факта, что площадь под кривой остается постоянной при изменении τ_c , усматривается из фиг. 54. Если разность частот $m-k$ равна ω_1 , то спектральная плотность $J_{mk}(\omega_1)$ для кривой со средним значением τ_c будет наибольшей из всех трех при ω_1 . Следовательно, вероятность перехода W_{km} имеет максимум при изменении τ_c . Максимум достигается, когда $(m-k)\tau_c \approx 1$, так как при этом значении τ_c спектр простирается без существенного изменения до значения $(m-k)$ и он не простирается дальше.

Если $\tau_c \ll 1/(m-k)$, то спектр $J_{mk}(\omega)$ простирается далеко за частоту перехода. В этом случае часто в хорошем приближении можно принять

$$J_{mk}(m-k) \approx J_{mk}(0). \quad (5.132)$$

Определим величину α следующим образом:

$$2\left(\frac{\alpha}{\tau_c}\right) J_{mk}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} J_{mk}(\omega) d\omega, \quad (5.133)$$

где $2(a/\tau_c)$ — ширина прямоугольника с высотой $J_{mk}(0)$ и с площадью, равной площади, занимаемой реальным спектром $J_{mk}(\omega)$. Из сделанных замечаний следует, что $a \approx 1$. Тогда, объединяя выражения (5.131), (5.131a) и (5.133), имеем

$$J_{mk}(0) = \frac{\tau_c}{2a} 2\pi |(m|\mathcal{H}_1(t)|k)|^2. \quad (5.134)$$

Затем, используя (5.128a) и (5.132), получаем формулу

$$W_{km} = \frac{|(m|\mathcal{H}_1(t)|k)|^2}{\hbar^2} \frac{\pi}{a} \tau_c, \quad (5.135)$$

которая справедлива при $\tau_c \ll 1/(m-k)$.

Поскольку часто можно оценить как средний квадрат взаимодействия, так и время корреляции, формула (5.135) дает простой способ вычисления вероятности перехода в предельном случае малого времени корреляции (быстрого движения). Добавим, что для достаточно пологого спектра $J_{mk}(\omega)$ формула (5.135) приближенно справедлива для всех $\tau_c \leq 1/(m-k)$. Мы можем воспользоваться этим для грубой оценки максимальной скорости перехода под влиянием $\mathcal{H}_1(t)$ в наиболее благоприятных условиях, которые имеют место при $\tau_c \approx 1/(m-k)$. Приближенная формула имеет вид

$$(W_{km})_{\text{макс}} \approx \frac{|(m|\mathcal{H}_1(t)|k)|^2}{\hbar^2} \frac{\pi}{a(m-k)}. \quad (5.136)$$

До сих пор наше обсуждение относилось к более или менее произвольному виду взаимодействия $\mathcal{H}_1(t)$. Для конкретности рассмотрим теперь специальный вид взаимодействия $\mathcal{H}_1(t)$. Предположим, что ядерный момент находится во флуктуирующем магнитном поле с x -, y - и z -составляющими. В этом случае взаимодействие $\mathcal{H}_1(t)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1(t) &= -\gamma_n \hbar [H_x(t)I_x + H_y(t)I_y + H_z(t)I_z] = \\ &= -\gamma_n \hbar \sum_{q=x, y, z} H_q(t)I_q. \end{aligned} \quad (5.137)$$

Тогда

$$\begin{aligned} G_{mk}(\tau) &= \overline{(m|\mathcal{H}_1(t)|k)(k|\mathcal{H}_1(t+\tau)|m)} = \\ &= \gamma_n^2 \hbar^2 \sum_{q, q'} \overline{(m|I_q|k)(k|I_{q'}|m)H_q(t)H_{q'}(t+\tau)}, \end{aligned} \quad (5.138)$$

причем $H_q(t)$ меняется от одного члена ансамбля к другому. Предположим для простоты, что x -, y - и z -составляющие поля флуктуируют независимо¹⁾. Таким образом, значение H_x в не-

¹⁾ Это предположение выполняется во всех случаях, когда среду можно считать изотропной. — Прим. ред.

который момент времени не определяет значения H_y в тот же момент времени. Следовательно, принимая это предположение, нужно оставить в (5.138) только члены с $q=q'$. Введем величину $j_{mk}^q(\omega)$, определяемую выражением

$$j_{mk}^q(\omega) = \gamma_n^2 \hbar^2 |(m|I_q|k)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{H_q(t)H_q(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (5.139)$$

Тогда имеем

$$W_{km} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_q j_{mk}^q(m-k). \quad (5.140)$$

Для вычисления $j_{mk}^q(\omega)$ необходима информация о физических свойствах флуктуирующего поля. Более того, даже если такая информация имеется, вычисление функции корреляции может оказаться слишком трудной математической задачей. В этом случае часто из общих физических соображений можно сделать заключение о приближенном поведении функции. В некоторых простых случаях можно вычислить функцию корреляции. Например, если поле $H_q(\tau)$ принимает одно из двух возможных значений, причем вероятность перехода от одного значения к другому не зависит от времени, прошедшего с момента предыдущего перехода. Полагая, что поле $H_q(\tau)$ принимает значения $\pm h_q$, можно показать (см. приложение В), что

$$\overline{H_q(t)H_q(t+\tau)} = h_q^2 e^{-|\tau|/\tau_0}, \quad (5.141)$$

где τ_0 — время, которое определяется вероятностью в единицу времени W того, что $H_q(\tau)$ скачком перейдет от значения $+h_q$ к значению $-h_q$, следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_0} = 2W. \quad (5.142)$$

Предположим, что в нашем примере это время одинаково для всех трех компонент поля. Очевидно, τ_0 можно рассматривать как время корреляции¹⁾. Подставляя его в (5.139), находим

$$j_{mk}^q(\omega) = \gamma_n^2 \hbar^2 |(k|I_q|m)|^2 h_q^2 \frac{2\tau_0}{1+\omega^2\tau_0^2}. \quad (5.143)$$

Тогда для вероятности перехода имеем

$$W_{km} = \left[\sum_q \gamma_n^2 \hbar^2 |(m|I_q|k)|^2 \right] \frac{2\tau_0}{1+(m-k)^2\tau_0^2}. \quad (5.144)$$

¹⁾ Заметим, что, хотя мы не дали точного определения времени корреляции, однако, если функция корреляции задана, то всегда имеется строго определенный параметр (в данном случае τ_0), играющий роль характерного масштаба времени.

Интересно применить эту формулу для вычисления T_1 в случае спина $1/2$. В этом случае, как показано в гл. 1, T_1 определяется соотношением

$$\frac{1}{T_1} = 2W_{1/2, -1/2}. \quad (5.145)$$

Если сильное постоянное поле направлено по оси z , то матричные элементы между данными состояниями равны

$$\begin{aligned} \left| \left(\frac{1}{2} |I_x| - \frac{1}{2} \right) \right|^2 &= \frac{1}{4}, \\ \left| \left(\frac{1}{2} |I_y| - \frac{1}{2} \right) \right|^2 &= \frac{1}{4}, \\ \left| \left(\frac{1}{2} |I_z| - \frac{1}{2} \right) \right|^2 &= 0. \end{aligned} \quad (5.146)$$

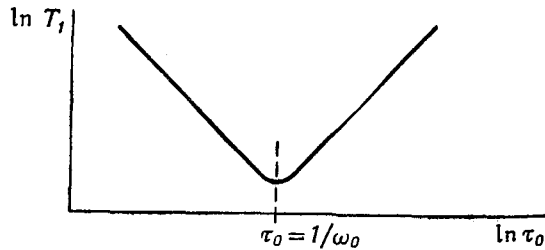
Примем $h_x = h_y = h_z$; тогда

$$h_x^2 = \frac{1}{3} h_0^2, \quad (5.147)$$

где $h_0^2 = h_x^2 + h_y^2 + h_z^2$. Следовательно, поскольку ларморовская частота $\omega_0 = m - k$, получаем для T_1

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma_n^2 \frac{h_0^2}{3} \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2}. \quad (5.148)$$

Вид этой функции показан на фиг. 55. Характер ее поведения действительно такой, как предсказывалось выше из общих



Фиг. 55. Зависимость T_1 от времени корреляции τ_0 .

соображений, основанных на постоянстве площади под кривой $J_{mk}(\omega)$. Минимум этой функции соответствует $\omega_0 \tau_0 = 1$. Вычислим минимальное значение T_1 , пользуясь формулой (5.148). В согласии с (5.136) получим

$$\frac{1}{(T_1)_{\min}} = \frac{1}{3} \frac{\gamma_n^2 h_0^2}{\omega_0}. \quad (5.149)$$

Если τ_0 очень велико, то действие поля H_z проявится только в статическом уширении линии (в данном случае, поскольку поле имеет только два дискретных значения, спектр состоит из двух линий при $\pm h_z$); h_0^2 просто связано с шириной линии. В обычных экспериментах ω_0 , конечно, известно. Следовательно, зная ширину линии в жесткой решетке и резонансную частоту, с помощью формулы (5.149) можно оценить наибольшую скорость релаксации за счет флуктуационного взаимодействия, расширяющего линию. Вообще говоря, время корреляции меняется при изменении температуры образца. Хотя формула (5.149) дает минимальное значение T_1 , нельзя сказать, при какой температуре достигается этот минимум, пока не известна температурная зависимость τ_0 . В заключение отметим, что, измеряя T_1 как функцию температуры, можно получить информацию об изменениях с температурой тех или иных физических процессов, ответственных за флуктуации.

§ 6. Теория Блоха — Вангснеса — Редфилда

Обратимся теперь к более общему рассмотрению матрицы плотности, следуя идеям Редфилда [25], тесно связанным с теорией релаксации Вангснеса и Блоха [26, 27]. Все основные физические представления были выдвинуты еще раньше в работе Бломбергера, Перселла и Паунда [28]. Вывод основного уравнения теории Редфилда представляет собой обобщение приведенного в предыдущем параграфе расчета вероятности перехода. Редфилд показал, что элементы матрицы плотности подчиняются системе линейных дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} e^{i(\alpha - \alpha' - \beta + \beta')t} \rho_{\beta\beta'}^*, \quad (5.150)$$

где величины $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$ не зависят от времени¹⁾. Наличие зависящих от времени экспонент в этом уравнении приводит к тому, что существенными оказываются только те члены, для которых выполняется равенство $\alpha - \alpha' = \beta - \beta'$. Следовательно, уравнение (5.150) можно переписать в виде

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = \sum' R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}^*, \quad (5.151)$$

где штрих у знака суммы означает, что суммируются только те члены, для которых $\alpha - \alpha' = \beta - \beta'$. Диагональная часть этого

¹⁾ В целях более компактной записи мы пользуемся обозначением $\rho_{\alpha\alpha'}$ для элемента матрицы $(\alpha|\rho|\alpha')$.

уравнения (т. е. та часть, которая остается, если положить $\alpha = \alpha'$, $\beta = \beta'$) имеет ту же форму, что и основное кинетическое уравнение (5.13). Условия, при которых справедливы уравнения (5.150) или (5.151), зависят от соотношения между коэффициентами $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$, временем корреляции τ_c и величиной интервала времени Δt , определяющего «крупнозернистость» времени (для интервалов времени, меньших чем Δt , ничего нельзя сказать о деталях поведения ρ^*). Необходимо, чтобы существовал такой интервал времени Δt , для которого одновременно должны выполняться условия

$$\Delta t \gg \tau_c \quad (5.152)$$

и

$$\frac{1}{R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}} \gg \Delta t. \quad (5.153)$$

Выполнение условия (5.152) позволяет распространить пределы интегрирования до $\pm\infty$, как это сделано при выводе формулы (5.128). При выполнении условия (5.153) матрица плотности не слишком сильно изменяется за время Δt , что позволяет применять теорию возмущений. Поскольку коэффициенты $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$ сравнимы с величинами, обратными временам релаксации, эти условия эквивалентны требованию, чтобы времена релаксации T_1 и T_2 были много больше, чем τ_c . Эти условия представляют собой также условия сужения линии благодаря молекулярному движению. Читатель, возможно, заметит, что эти условия совпадают с условиями, приведенными в гл. 2, § 10, которые выполняются, когда вероятности переходов не зависят от времени. Настоящее рассмотрение представляет собой обобщение обычной нестационарной теории возмущений, которое включает эффекты когерентности, связанные с фазовыми множителями в волновой функции.

Большое преимущество уравнения (5.151) состоит в том, что оно приводит к системе простых линейных дифференциальных уравнений для элементов матрицы плотности, которую в принципе всегда можно решить. Решение приводит к набору «нормальных колебаний». Заметим, что здесь много сходства с уравнением движения, описывающим изменение населенностей. Кроме того, формулы для $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$, которые дает теория Редфилда, позволяют выразить времена релаксации через атомные свойства.

Прежде чем перейти к выводу уравнений (5.150) и (5.151), заметим, что есть два пути использования этих уравнений. Первый путь состоит в том, что решается уравнение и находится поведение каждого элемента матрицы плотности, а затем находится зависимость от времени интересующей нас физической величины (например, x -компоненты магнитного момента M_x)

с помощью основного уравнения

$$\langle \overline{M_x} \rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} \rho_{\alpha\alpha'} (\alpha' | M_x | \alpha). \quad (5.154)$$

Второй путь заключается в попытке найти дифференциальное уравнение непосредственно для $\langle \overline{M_x} \rangle$. Для этого выполняются следующие операции:

$$\frac{d}{dt} \langle \overline{M_x} \rangle = \frac{d}{dt} \sum_{\alpha, \alpha'} \rho_{\alpha\alpha'} (\alpha' | M_x | \alpha) = \sum_{\alpha, \alpha'} \left(\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} \right) (\alpha' | M_x | \alpha). \quad (5.155)$$

Затем, пользуясь уравнением (5.150), выражают производную $d\rho_{\alpha\alpha'}/dt$. Действительно, поскольку

$$\rho_{\alpha\alpha'}^* = e^{i(\alpha - \alpha')t} \rho_{\alpha\alpha'}, \quad (5.156)$$

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = i(\alpha - \alpha') \rho_{\alpha\alpha'}^* + e^{i(\alpha - \alpha')t} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt}. \quad (5.157)$$

Это соотношение позволяет преобразовать уравнение (5.150). Подставляя в него (5.157) и пользуясь (5.156), находим

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} &= i(\alpha' - \alpha) \rho_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta, \beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} = \\ &= \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta, \beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}. \end{aligned} \quad (5.158)$$

Подставляя это выражение в соотношение (5.155), получаем

$$\frac{d\langle \overline{M_x} \rangle}{dt} = \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ \beta, \beta'}} \left\{ \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'} + R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} \right\} (\alpha' | M_x | \alpha). \quad (5.159)$$

Хотя это и не видно непосредственно из (5.159), при некоторых условиях правая часть этого уравнения пропорциональна линейной комбинации величин $\langle \overline{M_x(t)} \rangle$, $\langle \overline{M_y(t)} \rangle$ и $\langle \overline{M_z(t)} \rangle$, что приводит к системе дифференциальных уравнений, аналогичных уравнениям Блоха. Если число этих уравнений меньше, чем число уравнений для элементов матрицы плотности, то проще рассматривать решение такой системы уравнений, чем исходной. Этот способ применим в тех случаях, когда релаксационный механизм и операторы таковы, что в средние значения операторов входит лишь небольшое число из всех возможных нормальных колебаний. Такое применение уравнения (5.159) будет проиллюстрировано несколько ниже. Сначала мы рассмотрим вывод основного уравнения Редфилда,

Исходным пунктом является выражение (5.111) для производной по времени от ρ^* :

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t')], \mathcal{H}_1^*(t)] dt'. \quad (5.160)$$

Вычислим матричный элемент между состояниями α и α' . В правой части оба члена не равны нулю. Рассмотрим первый из них $[\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t)]$:

$$(\alpha | [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t)] | \alpha') = \sum_{\beta} (\alpha | \rho^*(0) | \beta) (\beta | \mathcal{H}_1^*(t) | \alpha') - (\alpha | \mathcal{H}_1^*(t) | \beta) (\beta | \rho^*(0) | \alpha'). \quad (5.161)$$

Введем теперь понятие об ансамбле ансамблей, матрицы плотности которых совпадают при $t=0$, но возмущения $\mathcal{H}_1(t)$ различны¹⁾. Мы примем, что при усреднении по ансамблю $\mathcal{H}_1(t)$ обращается в нуль. Это означает, что $\mathcal{H}_1(t)$ в среднем не дает вклада в сдвиг частоты²⁾.

Обсудим этот пункт. В общем случае можно ожидать, что

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_q H_q(t) K^q, \quad (5.162)$$

где K^q — функция спиновых координат, а $H_q(t)$ не зависит от спина. Например, когда $\mathcal{H}_1(t)$ представляет собой взаимодействие флуктуирующего магнитного поля с x -, y - и z -компонентами спина, оно выражается в форме (5.162), если x -, y - и z -компонентам сопоставить три значения q . Если $\mathcal{H}_1(t)$ — диполь-дипольное взаимодействие двух спинов, то будет шесть значений q , соответствующих членам A , B , ..., F , на которые было разложено это взаимодействие в гл. 3.

Поскольку возмущение стационарно, усреднение $\mathcal{H}_1^*(t)$ по ансамблю эквивалентно усреднению по времени. Вообще будем считать, что среднее по времени $H_q(t)$ равно нулю, и поэтому обращается в нуль и среднее по ансамблю $\mathcal{H}_1^*(t)$. Следовательно, положим

$$\overline{(\alpha | \mathcal{H}_1^*(t) | \beta)} = 0, \quad (5.163)$$

где черта сверху означает усреднение по ансамблю. Это значит, как было замечено выше, что $\mathcal{H}_1(t)$ зависит от времени совсем не так, как внешнее поле при наблюдении резонанса.

¹⁾ Следовательно, наличие внешнего переменного поля не допускается, т. е. рассматривается релаксация в отсутствие переменного поля. Однако действие переменного поля легко учесть. Мы обсудим это в одном из последующих параграфов.

²⁾ Если сдвиг частоты имеется, то его можно включить в \mathcal{H}_0 , переопределив $\mathcal{H}_1(t)$ так, чтобы сдвиг был равен нулю.

На основании (5.163) первый член правой части (5.160) обращается в нуль при усреднении по ансамблю.

Рассчитаем аналогичным образом матричный элемент между состояниями α и α' для второго члена в правой части (5.160). Пользуясь тем, что

$$(\beta | \mathcal{H}_1^*(t) | \beta') = e^{i(\beta - \beta')t} (\beta | \mathcal{H}_1(t) | \beta'), \quad (5.164)$$

и полагая

$$\tau = t - t', \quad (5.165)$$

находим

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta, \beta'} \int_0^t [(\alpha | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta) (\beta' | \mathcal{H}_1(t) | \alpha') e^{-i(\alpha - \beta)\tau} e^{i(\alpha - \beta + \beta' - \alpha')t} \rho_{\beta\beta'}^* + \\ & + (\alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta) (\beta' | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \alpha') e^{i(\alpha' - \beta')\tau} e^{i(\alpha - \beta + \beta' - \alpha')t} \rho_{\beta\beta'}^* - \\ & - \rho_{\alpha\beta}^* (\beta | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta') (\beta' | \mathcal{H}_1(t) | \alpha') e^{i(\beta' - \beta)\tau} e^{i(\beta - \alpha')t} - \\ & - (\alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta) (\beta | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta') e^{i(\beta' - \beta)\tau} e^{i(\alpha - \beta')t} \rho_{\beta'\alpha'}^*] d\tau. \end{aligned} \quad (5.166)$$

Теперь выполним усреднение по ансамблям с различными $\mathcal{H}_1(t)$. Мы получим члены вида

$$\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \overline{(\alpha | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta) (\beta' | \mathcal{H}_1(t) | \alpha') e^{-i(\alpha - \beta)\tau} e^{i(\alpha - \beta + \beta' - \alpha')t} d\tau}. \quad (5.167)$$

Примем, что среднее

$$\overline{(\alpha | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta) (\beta' | \mathcal{H}_1(t) | \alpha')} \quad (5.168)$$

не зависит от t и стремится к нулю, когда τ превосходит некоторое критическое значение τ_c . В этом случае, как нетрудно заметить, при временах t , больших, чем τ_c , верхний предел интегрирования можно положить равным $\tau = +\infty$.

Теперь определим функцию корреляции $G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau)$ в виде

$$G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) \equiv \overline{(\alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta) (\beta' | \mathcal{H}_1(t + \tau) | \alpha')}. \quad (5.169)$$

Используя (5.162), получаем

$$G_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) = \sum_{qq'} (\alpha | K^q | \beta) (\beta' | K^{q'} | \alpha') \overline{H_q(t) H_{q'}(t + \tau)}. \quad (5.170)$$

Определим затем спектральную плотность $L_{qq'}(\omega)$ взаимодействия в виде

$$L_{qq'}(\omega) \equiv \int_0^{+\infty} \overline{H_q(t) H_{q'}(t + \tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (5.171)$$

Пользуясь тем, что $\overline{H_q(t)H_{q'}(t+\tau)}$ — действительная¹⁾ и четная функция τ , удобно определить действительную и мнимую части $L_{qq'}(\omega)$:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} L_{qq'}(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{H_q(t)H_{q'}(t+\tau)} \cos \omega \tau d\tau \equiv k_{qq'}, \\ \operatorname{Im} L_{qq'}(\omega) &= - \int_0^{+\infty} \overline{H_q(t)H_{q'}(t+\tau)} \sin \omega \tau d\tau. \end{aligned} \quad (5.172)$$

Поскольку заметные вклады в выражение (5.166) вносят только те члены, для которых выполняется условие $\alpha - \alpha' = \beta - \beta'$, представим первые два члена в правой части (5.166) в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{q, q'} [(\alpha | K^q | \beta)(\beta' | K^{q'} | \alpha') k_{qq'}(\alpha - \beta) + \\ + k_{qq'}(\alpha' - \beta')] e^{i(\alpha - \beta + \beta' - \alpha')t} \rho_{\beta\beta'}^*. \end{aligned} \quad (5.173)$$

Последние два члена в выражении (5.166) будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{q, q'} [\rho_{\alpha\beta}^* [(\beta | K^q | \beta')(\beta' | K^{q'} | \alpha') L_{qq'}(\beta - \beta')] e^{i(\beta - \alpha')t} + \\ + \rho_{\beta'\alpha'}^* [(\beta | K^q | \beta')(\alpha | K^{q'} | \beta) L_{qq'}(\beta - \beta')] e^{i(\alpha - \beta')t}]. \end{aligned} \quad (5.174)$$

Можно показать, что мнимая часть $L_{qq'}$ вносит вклад в сдвиг частоты, соответствующий сдвигу частоты, вычисленному во втором порядке по статическому взаимодействию. Мы пренебрежем этим эффектом и оставим только члены, пропорциональные $\operatorname{Re} L_{qq'}$, поскольку они вносят вклад в релаксацию. Таким образом, мы заменим $L_{qq'}$ на $k_{qq'}$.

Аналогично тому, как это было сделано выше, определим теперь спектральную плотность $J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega)$ в виде

$$J_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\alpha | \mathcal{H}_1(t) | \alpha')(\beta' | \mathcal{H}_1(t+\tau) | \beta) e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (5.175)$$

¹⁾ Поскольку K_q — эрмитовы операторы, H_q — действительны. Можно взять K_q неэрмитовыми; тогда H_q будут комплексными, но $L_{qq'}$ будут отличны от нуля только в том случае, если q и q' таковы, что $\overline{H_q(t)H_{q'}(t+\tau)}$ — действительная функция τ .

Тогда, принимая во внимание (5.173) — (5.175), получаем

$$\frac{d\rho_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = \sum_{\beta, \beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} e^{i(\alpha - \alpha' - \beta + \beta')t} \rho_{\beta\beta'}^*(0), \quad (5.176)$$

где

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} = \frac{1}{2\hbar^2} [J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha' - \beta') + J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\alpha - \beta) - \\ - \delta_{\alpha'\beta'} \sum_{\gamma} J_{\gamma\beta\gamma\alpha}(\gamma - \beta) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} J_{\gamma\alpha'\gamma\beta'}(\gamma - \beta')]. \end{aligned} \quad (5.177)$$

Уравнение (5.176) связывает $d\rho^*/dt$ в момент времени $t > \tau_c$ с ρ^* в момент времени $t=0$. Это первый член в разложении в степенной ряд. Чтобы сходимость этого ряда была хорошей, необходимо предположить, что $\rho_{\beta\beta'}^*$ в момент времени t мало отличается от значения $\rho_{\beta\beta'}^*$ в момент времени $t=0$. Для этого требуется, чтобы существовал такой отрезок времени, для которого $t \gg \tau_c$, но еще можно считать $\rho_{\beta\beta'}^*(t) \approx \rho_{\beta\beta'}^*(0)$. Последнее приводит к следующему условию:

$$\frac{1}{R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}} \gg t. \quad (5.178)$$

Важно заметить теперь, что если условие (5.178) выполняется, то можно заменить $\rho_{\beta\beta'}^*(0)$ на $\rho_{\beta\beta'}^*(t)$ в правой части уравнения (5.176). Тем самым уравнение (5.176) сводится к дифференциальному уравнению для ρ^* , которое дает возможность найти ρ^* с помощью «интегрирования» по временам, значительно более поздним, чем $t=0$, так что $\rho_{\beta\beta'}^*(t)$ будет сильно отличаться от своего значения при $t=0$. Таким образом, мы приходим к уравнению (5.150).

Физический смысл условий применимости состоит в том, что нельзя получить информацию о развитии системы на отрезке времени, сравнимом с τ_c , и что за этот интервал времени матрица плотности не должна заметно изменяться. Практически это приводит к условию

$$T_1, T_2 \gg \tau_c. \quad (5.179)$$

Как мы увидим при более детальном рассмотрении, условие $\tau_c \ll T_2$ означает, что каждая резонансная линия «сужается» благодаря «движению», которое выражается флуктуационным характером $\mathcal{H}_1(t)$.

Поскольку

$$R_{\alpha\alpha, \beta\beta} = R_{\beta\beta, \alpha\alpha} \quad (5.180)$$

(вероятности переходов из α в β и из β в α равны), решение уравнения Редфилда приводит к одинаковой населенности всех

состояний. Это соответствует бесконечно большой температуре. Следовательно, уравнение Редфилда не описывает приближения к равновесию при конечной температуре. Причина этого очевидна — ведь в уравнение входят только спиновые переменные и совершенно не учитывается наличие теплового резервуара (решетки). Координаты решетки необходимы для того, чтобы спины «знали» температуру.

Строгий метод учета решетки состоит в том, что в уравнении (5.160) используется матрица плотности для общей системы, состоящей из решетки и спинов. Так как в отсутствие \mathcal{H}_1 спины и решетка не связаны, можно принять, что матрица плотности состоит из произведения спиновой σ и решеточной ρ^L матриц плотности. Теперь основной гамильтониан \mathcal{H}_0 будет представлять собой сумму решеточного и спинового гамильтонианов (которые, конечно, коммутируют друг с другом). Возмущение \mathcal{H}_1 не коммутирует ни с одним из них; поэтому оно вызывает одно-временные переходы в решетке и в спиновой системе. Таким образом, имеем

$$\rho^* = \sigma^* \rho^{L*}. \quad (5.181)$$

Вводя спиновые квантовые числа s и s' и решеточные квантовые числа f и f' , заменим α на sf и т. д. Затем примем, что решетка остается все время в тепловом равновесии, несмотря на спиновую релаксацию. Следовательно,

$$\rho_{ff'}^L = \delta_{ff'} \frac{e^{-\hbar f/kT}}{\sum_{f''} e^{-\hbar f''/kT}}. \quad (5.182)$$

Далее, найдем дифференциальное уравнение для

$$\frac{d}{dt}(\rho_{ff'}^{L*} \sigma_{ss'}^*) = \delta_{ff'} \rho_{ff'}^{L*} \frac{d}{dt} \sigma_{ss'}^* \quad (5.183)$$

и просуммируем по f . В результате в предельном случае высоких температур получим просто модифицированное уравнение Редфилда, в котором спиновая матрица плотности σ заменена разностью между σ и ее равновесным значением при температуре решетки $\sigma(T)$.

Следовательно, можно утверждать, что во взаимодействии решетки со спинами \mathcal{H}_1 (которое зависит от времени по отношению к спинам)¹⁾ роль решетки состоит в преобразовании урав-

¹⁾ \mathcal{H}_1 включает как спиновые, так и решеточные координаты. При квантовомеханическом описании решетки переменные решетки представляют собой операторы и \mathcal{H}_1 не включает явно время. При классическом описании решетки \mathcal{H}_1 явно включает время. Это очевидно, поскольку взаимодействие должно зависеть от времени, для того чтобы могли возникнуть переходы между спиновыми состояниями различных энергий. Однако взаимодействие не зависит от времени, если решетка одновременно совершает переходы, при которых имеет место резонансное поглощение спиновой энергии.

нения Редфилда к виду

$$\frac{d\sigma_{\alpha\alpha'}^*}{dt} = \sum_{\beta, \beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} e^{i(\alpha - \alpha' - \beta + \beta')t} [\sigma_{\beta\beta'}^* - \sigma_{\beta\beta'}^*(T)]. \quad (5.184)$$

где $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ — спиновые квантовые числа, а $\sigma_{\beta\beta'}(T)$ — значения $\sigma_{\beta\beta'}$ при тепловом равновесии:

$$\sigma_{\beta\beta'}(T) = \delta_{\beta\beta'} \frac{e^{-\hbar\beta/kT}}{\sum_{\beta''} e^{-\hbar\beta''/kT}}. \quad (5.185)$$

Справедливость уравнения (5.184) не должна вызывать удивления, если принять во внимание замечания, сделанные в гл. 1, относительно достижения теплового равновесия. Заметим здесь, однако, что данное рассмотрение относится не только к населенностям уровней (диагональным элементам σ), но также к недиагональным элементам.

§ 7. Пример применения теории Редфилда

Обратимся теперь к примеру, иллюстрирующему как метод Редфилда, так и некоторые его простые физические следствия. Рассмотрим ансамбль невзаимодействующих друг с другом спинов, связанных с внешним флуктуирующим полем, различным для каждого спина. Внешнее поле имеет x -, y - и z -компоненты. Этот пример обладает многими особенностями системы спинов с диполь-дипольным взаимодействием. Однако в данном случае рассмотрение существенно упрощается; более того, оказывается возможным точно решить задачу о релаксации в пределе очень малого времени корреляции. В случае диполь-дипольного взаимодействия флуктуации дипольного поля возникают благодаря реальному движению ядер, например когда имеет место самодиффузия. Время корреляции соответствует среднему времени, в течение которого два данных ядра находятся вблизи друг друга. Эта простая модель дает основные качественные черты системы с диполь-дипольным взаимодействием, если в качестве времени корреляции взять соответствующее время для диффузии. В частности, тогда в модели находит отражение важное явление сужения линии, обусловленного движением, которое было превосходно объяснено в первоначальной работе Бломбергена, Перселла и Паунда.

Прежде чем перейти к анализу данного примера, отметим некоторые общие черты, которые проявятся здесь. В конце параграфа эти простые аргументы будут развиты и будет показано, как использовать их для получения количественных результатов.

Следует различать влияние x - и y - и влияние z -компоненты поля. Компонента H_z увеличивает или уменьшает скорость прецессии. Она, так сказать, обуславливает распределение скорости прецессии. Очевидно, H_z не вносит вклада в спин-решеточную релаксацию, так как для этого необходимо изменение компоненты намагниченности, параллельной H_0 , но H_z вносит вклад в затухание поперечной компоненты намагниченности, даже если флуктуации настолько медленны, что эффективно их можно считать постоянными. В действительности, как мы увидим, именно H_z вносит вклад в ширину линии в твердой решетке. Явление сужения линии, обусловленного движением, соответствует некоторому типу усреднения результата воздействия H_z , когда флуктуации достаточно быстры.

Влияние x - и y -компонент флуктуирующего поля наиболее удобно рассматривать в системе координат, вращающейся со скоростью прецессии. Компоненты, флуктуирующие с частотой прецессии в лабораторной системе координат, могут рассматриваться как постоянные в системе координат, вращающейся перпендикулярно постоянному полю. Они могут вызывать изменения как параллельной, так и перпендикулярной постоянному полю компонент намагниченности. Первое явление представляет собой продольную релаксацию с временем релаксации T_1 , а второе — поперечную релаксацию с временем релаксации T_2 . Очевидно, эти два процесса тесно связаны между собой, поскольку вектор намагниченности индивидуального спина обладает фиксированной длиной. Поперечная компонента флуктуирующего магнитного поля будет наиболее эффективна в том случае, если ее спектр Фурье имеет достаточную плотность на ларморовской частоте. Как для очень медленных, так и для очень быстрых движений спектральная плотность на ларморовской частоте будет мала, однако для движений, времена корреляции τ которых порядка $1/\omega_0$, спектральная плотность будет максимальна. Следовательно, вклады компонент H_x и H_y в продольную и поперечную скорости релаксации проходят через максимум при изменении τ .

Рассмотрим взаимодействие $\mathcal{H}_1(t)$ вида

$$\mathcal{H}_1(t) = -\gamma_n \hbar \sum_q H_q(t) I_q; \quad (5.186)$$

здесь $q = x, y, z$ и

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma_n \hbar H_0 I_z = -\hbar \omega I_z, \quad (5.187)$$

где ω_0 — ларморовская частота. Охарактеризуем собственные состояния собственными значениями α гамильтониана (5.187). Они представляют собой ω_0 , умноженное на собственное значение

м оператора I_z (здесь $m = I, I-1, \dots, -I$). Однако мы сохраним обозначения $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$, чтобы получить уравнения, соответствующие выведенным выше. Матричные элементы $(\alpha | \mathcal{H}_1(t) | \alpha')$ имеют вид

$$(\alpha | \mathcal{H}_1(t) | \alpha') = -\gamma_n \hbar \sum_q H_q(t) (\alpha | I_q | \alpha'). \quad (5.188)$$

Тогда функции спектральной плотности $J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega)$ будут определяться выражениями

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar^2} J_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\omega) &= \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} (\alpha | \mathcal{H}_1(t) | \beta) (\beta' | \mathcal{H}_1(t+\tau) | \alpha') e^{-i\omega\tau} d\tau = \\ &= \frac{\gamma_n^2}{2} \sum_{q, q'} (\alpha | I_q | \beta) (\beta' | I_{q'} | \alpha') \int_{-\infty}^{+\infty} H_q(t) H_{q'}(t+\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \end{aligned} \quad (5.189)$$

Теперь воспользуемся обозначением $k_{qq'}(\omega)$, введенным в предыдущем параграфе:

$$k_{qq'}(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_q(t) H_{q'}(t+\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (5.190)$$

Ясно, что флуктуационные эффекты, время корреляции и т. д. все связаны со значениями $k_{qq'}$. Для простоты примем, что флуктуация каждой из трех компонент поля не зависит от других, т. е. положим

$$H_q(t) H_{q'}(t+\tau) = 0, \quad \text{если } q \neq q'. \quad (5.191)$$

Например, это условие выполняется, если при любом значении H_q компонента $H_{q'}$ с равной вероятностью принимает значения $|H_{q'}|$ и $-|H_{q'}|$. Заметим, что $k_{qq}(\omega)$ дает спектральную плотность на частоте ω q -компоненты флуктуирующего поля. Итак, предполагая, что условие (5.191) выполняется, имеем

$$\frac{1}{2\hbar^2} J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = \gamma_n^2 \sum_q (\alpha | I_q | \beta) (\beta' | I_q | \alpha') k_{qq}(\omega). \quad (5.192)$$

Попытаемся теперь найти релаксацию x -, y - и z -компонент спинов. Чтобы это сделать, воспользуемся вторым способом, описанным в предыдущем параграфе, — способом отыскания дифференциального уравнения для среднего значения спиновых компонент. Следовательно, будем искать $d\langle I_r \rangle / dt$, где $r = x, y, z$. Используя уравнение (5.159), находим

$$\frac{d\langle I_r \rangle}{dt} = \sum_{\alpha\alpha'} \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'} (\alpha' | I_r | \alpha) + \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ \beta\beta'}} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} (\alpha' | I_r | \alpha). \quad (5.193)$$

Первый член правой части, включающий \mathcal{H}_0 , можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\alpha'} \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'} (\alpha' | I_r | \alpha) &= \frac{i}{\hbar} \text{Sp} (\rho \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0 \rho) I_r = \\ &= \frac{i}{\hbar} \text{Sp} [\rho \mathcal{H}_0 I_r - \rho I_r \mathcal{H}_0] = \frac{i}{\hbar} \text{Sp} \rho [\mathcal{H}_0, I_r] = \\ &= -i \gamma_n H_0 \text{Sp} \rho [I_z, I_r]. \end{aligned} \quad (5.194)$$

Если $r=z$, то этот член обращается в нуль. Если $r=x$, то мы имеем

$$-i \gamma_n H_0 \text{Sp} \rho [I_z, I_x] = -i \gamma_n H_0 \text{Sp} (i I_y \rho) = + \gamma_n H_0 \langle I_y \rangle. \quad (5.195)$$

Если $r=y$, то мы получим $- \gamma_n H_0 \langle I_x \rangle$. Таким образом, получаем

$$\sum_{\alpha\alpha'} \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_0]_{\alpha\alpha'} (\alpha' | I_r | \alpha) = \gamma_n \{ \langle \mathbf{I} \rangle \times \mathbf{H}_0 \}_r, \quad (5.196)$$

т. е. член в уравнениях Блоха, описывающий момент сил, обусловленный внешним полем. Второй член в правой части уравнения (5.193) содержит релаксационные члены:

$$\sum_{\alpha\alpha'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} (\alpha' | I_r | \alpha). \quad (5.197)$$

Как мы видели, $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$ состоит из суммы четырех членов [формула (5.177)]. Рассмотрим первый член $J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (\alpha' - \beta')$. Используя (5.192), находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\alpha\alpha'} J_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (\alpha' - \beta') \rho_{\beta\beta'} (\alpha' | I_r | \alpha) &= \\ &= \gamma_n^2 \sum_{\alpha\alpha', \beta\beta', q} (\alpha | I_q | \beta) (\beta' | I_q | \alpha') (\beta | \rho | \beta') (\alpha' | I_r | \alpha) k_{qq} (\alpha' - \beta') = \\ &= \gamma_n^2 \sum_{\alpha'\beta'} (\beta' | I_q | \alpha') (\alpha' | I_r I_q \rho | \beta') k_{qq} (\alpha' - \beta'), \end{aligned} \quad (5.198)$$

где последнее равенство следует из основных свойств ортогональности и полноты системы собственных функций $|\alpha\rangle$ и т. д. Можно было «опустить» индексы α и β , просуммировав по ним; однако нельзя то же сделать с индексами α' и β' , так как они присутствуют не только в матричных элементах, но и в k_{qq} .

Подобным же образом можно найти выражения для остальных трех членов в $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$. В итоге мы получим

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\alpha', \beta\beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} (\alpha' | I_r | \alpha) \rho_{\beta\beta'} &= \gamma_n^2 \sum_{\alpha, \beta} (\beta | I_q | \alpha) (\alpha | (I_r I_q - I_q I_r) \rho | \beta) k_{qq} (\alpha - \beta) + \\ &+ \gamma_n^2 \sum_{\alpha, \beta} (\beta | I_q | \alpha) (\alpha | \rho (I_q I_r - I_r I_q) | \beta) k_{qq} (\beta - \alpha) = \\ &= \gamma_n^2 \sum_{\alpha, \beta} (\beta | I_q | \alpha) (\alpha | [I_r, I_q], \rho | \beta) k_{qq} (\beta - \alpha), \end{aligned} \quad (5.199)$$

где в последнем равенстве использован тот факт, что $k_{qq}(\omega)$ — четная функция ω .

Чтобы продвинуться дальше, теперь нужно конкретизировать r . Сначала рассмотрим $r=z$. Тогда, поскольку I_r коммутирует с I_z , последняя строка (5.199) при $q=z$ обращается в нуль. Так как матричные элементы I_x отличны от нуля только при $\Delta m = \pm 1$, единственными состояниями (α и β), связанными оператором I_q при $q=x$, будут состояния, для которых $|\alpha - \beta| = \omega_0$ (ларморовская частота). Поскольку $[I_z, I_x] = i I_y$ и $[I_x, I_y] = i I_z$, находим

$$\begin{aligned} \gamma_n^2 \sum_{\alpha, \beta} (\beta | I_x | \alpha) (\alpha | [I_z, I_x] \rho | \beta) k_{xx} (\alpha - \beta) &= \\ &= \gamma_n^2 \left\{ \sum_{\alpha, \beta} (\beta | I_x | \alpha) (\alpha | i I_y \rho - i \rho I_y | \beta) \right\} k_{xx} (\omega_0) = \\ &= i \gamma_n^2 k_{xx} (\omega_0) \text{Sp} (I_x I_y \rho - I_x \rho I_y) = \\ &= i \gamma_n^2 k_{xx} (\omega_0) \text{Sp} (I_x I_y - I_y I_x) \rho = \\ &= - \gamma_n^2 k_{xx} (\omega_0) \text{Sp} I_z \rho = - \gamma_n^2 k_{xx} (\omega_0) \langle I_z \rangle. \end{aligned} \quad (5.199a)$$

Аналогичным способом получим, что член с $q=y$ равен

$$- \gamma_n^2 k_{yy} (\omega_0) \langle I_z \rangle. \quad (5.200)$$

Окончательно получим

$$\sum_{\alpha\alpha', \beta\beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} (\alpha' | I_z | \alpha) = - \gamma_n^2 [k_{xx} (\omega_0) + k_{yy} (\omega_0)] \langle I_z \rangle. \quad (5.201)$$

Подставляя в (5.193) выражения (5.196) и (5.201), находим

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dz} = \gamma [\langle \mathbf{I} \rangle \times \mathbf{H}_0]_z - \gamma_n^2 [k_{xx} (\omega_0) + k_{yy} (\omega_0)] \langle I_z \rangle. \quad (5.202)$$

Из этого уравнения следует, что $\langle I_z \rangle$ релаксирует не к своему равновесному значению I_0 , а к значению $\langle I_z \rangle = 0$. Чтобы исправить положение, нужно заменить ρ на $\rho - \rho(T)$, как это было

показано в предыдущем параграфе. После такой подстановки $\langle I_z \rangle$ релаксирует к своему равновесному значению I_0 , а уравнение (5.202) принимает вид

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = \gamma [(\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0)_z] - \gamma_n^2 [k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0)] [\langle I_z \rangle - I_0]. \quad (5.203)$$

Очевидно, это уравнение Блоха с T_1 , определяемым выражением

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_n^2 [k_{xx}(\omega_0) + k_{yy}(\omega_0)]. \quad (5.204)$$

Точно так же можно найти релаксацию x -компоненты. При этом значение $q=x$ не вносит вклада, а значения $q=y$ и $q=z$ вносят вклады. При $q=y$ ситуация аналогична той, которая рассмотрена выше (связываются состояния α и β , для которых $|\alpha - \beta| = \omega_0$). С другой стороны, при $q=z$ состояния α и β совпадают (I_z диагонально), так что $\alpha - \beta = 0$. Таким образом, появляется спектральная плотность H_z на нулевой частоте. В результате найдем

$$\sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ \beta\beta'}} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \rho_{\beta\beta'} (\alpha' | I_x | \alpha) = -\gamma_n^2 [k_{yy}(\omega_0) + k_{zz}(0)] \langle I_x \rangle. \quad (5.205)$$

что приводит к уравнению

$$\frac{d\langle I_x \rangle}{dt} = \gamma_n [(\mathbf{I} \times \mathbf{H}_0)_x] - \gamma_n^2 [k_{yy}(\omega_0) + k_{zz}(0)] \langle I_x \rangle. \quad (5.206)$$

В этом уравнении замена ρ на $\rho - \rho(T)$ не нужна, так как при тепловом равновесии $\langle I_x \rangle = 0$. Уравнение (5.206) и аналогичное уравнение для $\langle I_y \rangle$, очевидно, являются уравнениями Блоха и описывают процесс поперечной релаксации с временем релаксации T_2 , которое определяется выражением

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_n^2 [k_{yy}(\omega_0) + k_{zz}(0)]. \quad (5.207)$$

Следовательно, рассмотренный механизм релаксации приводит к уравнениям Блоха. Конечно, нельзя ожидать, что в общем случае для произвольного взаимодействия $\mathcal{H}_1(t)$ получатся уравнения Блоха; в каждом частном случае необходимо специальное исследование для выяснения этого вопроса.

Чтобы продвинуться дальше, необходимо иметь некоторые сведения о спектральной плотности x -, y - и z -компонент флуктуирующего поля. Мы предположим опять, что функция корреляции представляет собой простую экспоненту с одинаковым временем корреляции τ_0 для $q=x, y, z$:

$$\overline{H_q(t) H_q(t+\tau)} = H_q^2 e^{-|\tau|/\tau_0}. \quad (5.208)$$

Отсюда найдем

$$k_{qq}(\omega) = \overline{H_q^2} \frac{\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (5.209)$$

и, используя (5.209), получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \gamma_n^2 [\overline{H_x^2} + \overline{H_y^2}] \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2}, \\ \frac{1}{T_2} &= \gamma_n^2 \left[\overline{H_z^2} \tau_0 + \overline{H_y^2} \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \right]. \end{aligned} \quad (5.210)$$

Заметим прежде всего, что T_1 как функция от τ_0 проходит через минимум при $\omega_0 \tau_0 = 1$. Время релаксации T_1 определяется x - и y -компонентами флуктуирующих полей на ларморовской частоте. Если мы пользуемся системой координат, вращающейся с ларморовской частотой, то этот результат очевиден, так как T_1 соответствует изменению z -компоненты намагниченности. Это изменение вызывается «постоянными» полями в направлении x или y во вращающейся системе координат, поскольку во вращающейся системе координат эффективное поле равно нулю (H_1 , конечно, отсутствует). Но «постоянные» поля в направлениях x и y во вращающейся системе координат осциллируют с частотой ω_0 в лабораторной системе координат.

С другой стороны, затухание x -компоненты намагниченности должно быть обусловлено «постоянными» полями в направлениях y и z во вращающейся системе координат. Поскольку оси z в лабораторной и вращающейся системах координат совпадают, для z -компоненты имеет значение постоянная лабораторная компонента, но для y -компоненты важна лабораторная компонента на ларморовской частоте. Заметим, что в предельном случае очень быстрого движения ($\omega_0 \tau_0 \ll 1$) и при условии, что флуктуирующее поле изотропно, т. е.

$$\overline{H_x^2} = \overline{H_y^2} = \overline{H_z^2}, \quad (5.211)$$

времена релаксации T_1 и T_2 равны. Физически в нашей модели этот результат означает, что для очень малого времени корреляции спектральная плотность флуктуирующего поля представляет собой «белый шум» по отношению к ларморовской частоте, и поэтому по направлениям x , y и z во вращающейся системе координат флуктуирующие поля будут эквивалентны.

Два члена в выражении для T_2 имеют простой физический смысл. Один член зависит от H_z . Он представляет собой расфазировку спинов, обусловленную размазыванием скоростей прецессии за счет того, что H_z может усиливать или ослаблять поле H_0 . Этот член можно получить из простых соображений.

которые приведены ниже. Второй член, как мы увидим, представляет собой результат уширения уровней энергии, обусловленного конечным временем жизни спина в данном энергетическом состоянии.

Рассмотрим теперь простой вывод первого члена в выражении для T_2 . Предположим, что поле имеет значение $|H_z|$ в течение времени τ . Затем оно случайным образом меняет свое значение на $\pm |H_z|$. Такой вид изменения поля вполне реален, поскольку движение ядра относительно своих соседей носит диффузионный характер. За время τ избыток угла спиновой прецессии $\delta\phi$ относительно нормальной прецессии будет равен

$$\delta\phi = \pm \gamma_n |H_z| \tau. \quad (5.212)$$

После n таких интервалов τ средний квадрат расфазировки $\overline{\Delta\phi^2}$ будет определяться выражением

$$\overline{\Delta\phi^2} = n \delta\phi^2 = n \gamma_n^2 H_z^2 \tau^2. \quad (5.213)$$

Число интервалов n за время t определяется просто как

$$n = \frac{t}{\tau}. \quad (5.214)$$

Если определить T_2 как время, за которое группа спинов, находящихся в фазе в момент времени $t=0$, расходится по фазе приблизительно на 1 рад, то мы получим

$$1 = \frac{T_2}{\tau} \gamma_n^2 H_z^2 \tau^2, \quad (5.215)$$

или

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_n^2 H_z^2 \tau. \quad (5.216)$$

Мы замечаем, что чем меньше τ (чем быстрее движение), тем уже линия резонанса. Поэтому это явление называется *сужением, обусловленным движением*¹⁾. Таким образом, движение сужает резонансную линию, так как в результате движения данный спин в образце испытывает воздействие многих полей H_z , одни из которых вызывают опережение по фазе, а другие — отставание. Следовательно, расфазировка происходит вследствие случайных малых скачков фазы, каждый из которых много меньше 1 рад.

В противоположном случае, когда движения нет, каждый данный спин испытывает воздействие постоянного локального поля. Его прецессия будет или более быстрой, или более мед-

ленной, чем средняя, и расфазировка группы спинов возникает вследствие непрерывного накопления положительной или отрицательной фазы.

Рассмотренное явление резко отличается от уширения спектральной линии при столкновениях. В этом случае фаза колебания меняется при каждом столкновении. Так как частота не меняется между столкновениями, фазовая память сохраняется все время, за исключением момента столкновения. Поскольку каждое столкновение ведет к потере фазовой памяти, более частые столкновения приводят к более короткой фазовой памяти, и линия уширяется. В случае же сужения линии, обусловленного движением, в момент изменения поля H_z от одного значения к другому фаза не меняется, так как поле изменяется очень быстро; фазовые изменения происходят в течение времени, когда H_z постоянно. Следовательно, быстрое движение уменьшает потерю фазовой памяти в каждый интервал времени.

Мы рассмотрели один член в выражении для T_2 . Другой член, включающий $\overline{H_y^2}$, очевидно, имеет точно такую же зависимость от τ_0 , как выражение для спин-решеточной релаксации. Его можно интерпретировать как уширение линии, обусловленное конечным временем жизни спина в некотором собственном состоянии вследствие спин-решеточной релаксации. Это время жизни конечно, так как поле в направлении y вызывает изменение z -компоненты намагниченности. По порядку величины это уширение, обусловленное конечным временем жизни, составляет

$$\Delta E = \frac{\hbar}{T_1}, \quad (5.217)$$

или

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{1}{T_1}.$$

Считая флуктуирующее поле изотропным, в нашем примере получим

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}, \quad (5.218)$$

где $1/T_2'$ — уширение, обусловленное размазанностью z -компоненты поля. Величину $1/T_2'$ часто называют *секулярным уширением*, а член $1/2T_1$ — *несекулярным уширением*, или *уширением, обусловленным конечным временем жизни*. В более общем случае $1/2T_1$ заменяется на $1/T_1'$, причем T_1' (несекулярное уширение) связано с T_1 .

Как мы уже говорили, можно заметить, рассматривая секулярное уширение, что при уменьшении τ_0 время релаксации T_2

¹⁾ Слово «движение», конечно, относится к перемещению ядра, а не к изменению ориентации спина.

возрастает, или, иначе говоря, линия сужается. С другой стороны, при возрастании τ_0 (замедлении движения) до значений $\tau_0 \approx T_2$ условия применимости уравнений Редфилда нарушаются. При еще больших значениях τ_0 уравнения Редфилда применять нельзя. Наибольшее значение τ_0 , при котором применима еще теория Редфилда, равно $\tau_0 = T_2$, или

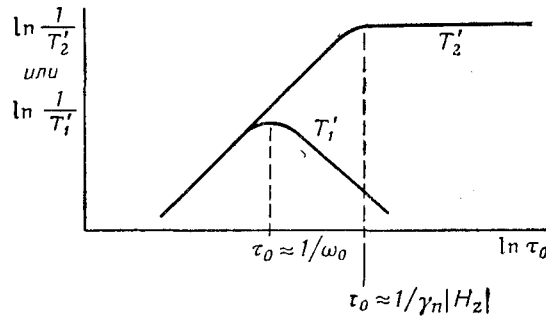
$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{T_2} = \gamma_n^2 \overline{H_z^2} \tau_0, \quad (5.219)$$

т. е.

$$\gamma_n |H_z| \tau_0 = 1. \quad (5.220)$$

Как мы видим в нашей простой модели, это как раз то значение τ_0 , при котором типичный спин набирает избыточную фазу, равную 1 рад , до того как поле изменится. При больших значениях τ_0 расфазировка спинов наступает раньше, чем происходит скачкообразное изменение поля. Это означает, что расфазировка не представляет собой случайного процесса. При этом ширина линии не будет зависеть от частоты скачков и, следовательно, от температуры и будет представлять собой ширину линии в твердой решетке.

Два вклада в ширину линии (секулярный и несекулярный) представлены на фиг. 56.



Фиг. 56. Зависимость секулярного (T_2') и несекулярного (T_1') уширения от τ_0 .

Для приведенного в тексте примера $T_1' = 2T_2'$.

Те же общие черты можно обнаружить при анализе других механизмов релаксации. В действительности при релаксации могут возникнуть одновременно несколько переходов. При этом становится важным значение спектральной плотности при частоте, отличной от 0 и ω_0 . Часто может играть роль частота $2\omega_0$. Например, если релаксация вызвана диполь-дипольным взаимодействием спинов, то члены E и F (см. гл. 3), включающие произведение двух операторов, переводящих спин на более высокий или на более низкий уровень, связывают состояния, отличающиеся по энергии на $2\hbar\omega_0$.

Из приведенных формул видно, что измерение T_1 и T_2 позволяет определить τ_0 . При изменении температуры меняется тепловое движение и, следовательно, характер флуктуаций взаимодействия $\mathcal{H}_1(t)$. Поэтому, пользуясь резонансом, можно изучать температурную зависимость τ_0 . Часто для теплового движения существует «барьер» и энергия активации E , так что

$$\tau_0 = \tau_\infty e^{E/kT}, \quad (5.221)$$

где τ_∞ — значение τ_0 при бесконечно высокой температуре. Температурная зависимость T_1 или T_2 позволяет найти значения E и τ_∞ . Примером могут служить исследования Эндрю и Идеса, выполненные на молекулярных кристаллах. Другими примерами являются изучение Голкомбом и Норбергом самодиффузии в щелочных металлах и последующее изучение Сеймуром и Спокасом самодиффузии в алюминии. Интересно, что, используя резонанс, они смогли измерить скорость самодиффузии как в литии, так и в алюминии (не имеющем радиоактивного изотопа, который можно было бы использовать в обычном методе изотопных индикаторов).

§ 8. Влияние внешнего переменного поля

До сих пор в зависящее от времени взаимодействие $\mathcal{H}_1(t)$ не входило внешнее переменное поле. Теперь мы примем, что наложено такое поле и в гамильтониан входит соответствующий член $\mathcal{H}_2(t)$. Учет этого поля можно провести прямым путем, как это сделал Блох. Для этого в выражении (5.160) заменим просто $\mathcal{H}_1^*(t)$ на $\mathcal{H}_1^*(t) + \mathcal{H}_2^*(t)$. Тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{d\rho^*}{dt} = & \frac{i}{\hbar} [\rho^*(0), \mathcal{H}_1^*(t) + \mathcal{H}_2^*(t)] + \\ & + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [[\rho^*(0), (\mathcal{H}_1^*(t') + \mathcal{H}_2^*(t'))], (\mathcal{H}_1^*(t) + \mathcal{H}_2^*(t))] dt'. \end{aligned} \quad (5.222)$$

При усреднении по ансамблю $\mathcal{H}_1^*(t)$ в первом члене правой части обращается в нуль. Поэтому перейдем к рассмотрению второго члена. Вообще говоря, вклад от $\mathcal{H}_2^*(t)$ в первый член не равен нулю, так как $\mathcal{H}_2^*(t)$ одинаково для всех членов ансамбля. Если $\mathcal{H}_2^*(t)$ не слишком велико, то можно ожидать, что достаточно учесть член первого порядка по \mathcal{H}_2^* , пренебрегая ролью \mathcal{H}_2^* под интегралом. Физически это приближение сводится к тому, что мы полагаем

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \left(\frac{d\rho^*}{dt}\right)_{\mathcal{H}_2} + \left(\frac{d\rho^*}{dt}\right)_{\text{релакс}}, \quad (5.223)$$

где $(d\rho^*/dt)_{\mathcal{H}_2}$ — скорость изменения ρ^* , обусловленная только \mathcal{H}_2 , а $(d\rho^*/dt)_{\text{релакс}}$ — скорость изменения ρ^* , когда \mathcal{H}_2 равно нулю. Следовательно, здесь не учитываются нелинейные эффекты взаимодействия \mathcal{H}_2 .

При каких условиях можно считать справедливым это приближение? Ответ состоит в том, что ни одно из возмущений не должно слишком сильно изменять ρ^* за время t (верхний предел интегрирования), так как присутствие членов, содержащих \mathcal{H}_2^* под знаком интеграла, означает, что \mathcal{H}_1^* действует на ρ^* , которое нельзя уже считать равным $\rho^*(0)$, поскольку оно меняется за счет взаимодействия \mathcal{H}_2^* . Так как t должно быть больше τ_c , это требование означает, что

$$\frac{|\langle \alpha | \mathcal{H}_2 | \alpha' \rangle| \tau_c}{\hbar} \ll 1. \quad (5.224)$$

Если \mathcal{H}_2 настолько велико, что условие (5.224) не выполняется, то нужно попытаться сначала найти результат суммарного действия \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_2 , пользуясь затем теорией возмущений для \mathcal{H}_1 . Например, используя не представление взаимодействия, а переход к вращающейся системе координат, можно свести $\mathcal{H}_2(t)$ к постоянному взаимодействию, после чего уже перейти к представлению взаимодействия для эффективного поля.

Интересно отметить, что имеется большое сходство между представлением взаимодействия и обычным переходом к вращающейся системе координат, который приводит к постоянному полю H_1 . Оба преобразования представляют собой переход к вращающейся системе координат. Представление взаимодействия является переходом к системе координат, вращающейся с ларморовской частотой, а обычное преобразование приводит к системе координат, вращающейся с частотой переменного поля H_1 .

Для простоты предположим, что условие (5.224) выполняется. Заметим, что оно легко может быть выполнено даже в условиях насыщения, поскольку все наши уравнения применимы, когда T_1 и T_2 много больше τ_c .

Имеется еще одно следствие введения члена $\mathcal{H}_2(t)$. Мы отметили, что при классическом рассмотрении решетки релаксация приводит к матрице плотности при бесконечно высокой температуре, а не к равновесной матрице плотности $\rho(T)$, имеющей вид

$$\rho(T) = \frac{1}{Z(T)} e^{-\mathcal{H}_0/kT}, \quad (5.225)$$

где $Z(T)$ — сумма состояний. Если $\mathcal{H}_2(t)$ мало меняется за время τ_c , характеризующее «решеточное» движение, то следует

ожидать, что $\mathcal{H}_2(t)$ представляет собой «постоянное» взаимодействие по отношению к решетке, и, следовательно, можно считать, что система релаксирует в каждый момент времени к мгновенной матрице плотности

$$\rho(T, t) = \frac{e^{-[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_2(t)]/kT}}{Z(T, t)}. \quad (5.226)$$

Это выражение можно получить при квантовомеханическом рассмотрении решетки. Если же τ_c велико по сравнению с периодом изменения \mathcal{H}_2 , то нужно пользоваться выражением (5.225).

В условиях, когда применимы уравнения Блоха, малое время τ_c часто приводит к равенству $T_1 = T_2$. В этом случае уравнения Блоха принимают вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}(t) + \frac{\mathbf{M}_0 - \mathbf{M}}{T_1}, \quad (5.227)$$

где

$$\mathbf{M}_0 = \chi_0 \mathbf{H}(t), \quad (5.228)$$

а $\mathbf{H}(t)$ — мгновенное значение внешнего поля. Сравнивая точное решение уравнения (5.227) с решением обычного уравнения Блоха (для которого $T_1 = T_2$, но $\mathbf{M}_0 = \chi_0 \mathbf{H}_0$), можно заметить, что они значительно различаются только в том случае, когда ширина линии сравнима с резонансной частотой.

Пользуясь уравнениями (5.223) и (5.158), можно получить полное дифференциальное уравнение для матрицы плотности, включающее внешнее переменное поле. Это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{\alpha\alpha'}}{dt} = & \frac{i}{\hbar} (E_{\alpha'} - E_{\alpha}) \rho_{\alpha\alpha'} + \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha''} [\rho_{\alpha\alpha''} \langle \alpha'' | \mathcal{H}_2(t) | \alpha' \rangle - \\ & - \langle \alpha | \mathcal{H}_2(t) | \alpha'' \rangle \rho_{\alpha''\alpha'}] + \sum_{\beta, \beta'} R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} [\rho_{\beta\beta'} - \rho_{\beta\beta'}(T)], \end{aligned} \quad (5.229)$$

где для $\rho_{\beta\beta'}(T)$ используется выражение (5.225) или (5.226) в зависимости от условий.

Чтобы представить себе более конкретно уравнение (5.229), рассмотрим систему, состоящую из двух уровней. Другими словами, рассмотрим частицу со спином $1/2$ с уровнями энергии, расщепленными в постоянном поле, которое направлено по оси z . Обозначив состояния индексами 1 и 2, получим четыре элемента матрицы плотности $\rho_{11}, \rho_{22}, \rho_{12}, \rho_{21}$.

Как мы видели выше, имеют значение только те релаксационные члены $R_{\alpha\alpha', \beta\beta'}$, для которых выполняется равенство $\alpha - \alpha' = \beta - \beta'$. Поэтому должны учитываться только следующие члены:

$$R_{11, 22} = R_{22, 11} = \frac{1}{T_1}, \quad R_{12, 12} = R_{21, 21} = -\frac{1}{T_2}. \quad (5.230)$$

Полагая, что для \mathcal{H}_2 отличен от нуля только матричный элемент между состояниями 1 и 2, и вводя обозначение $\mathcal{H}_{12}(t)$, для $(1|\mathcal{H}_2(t)|2)$ находим

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{d\rho_{22}}{dt} = \frac{\rho_{22} - \rho_{11} - [\rho_{22}(T) - \rho_{11}(T)]}{\tau_1} + \frac{i}{\hbar} [\rho_{12}\mathcal{H}_{21}(t) - \mathcal{H}_{12}(t)\rho_{21}] \quad (5.231)$$

и

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = -\frac{\rho_{12}}{\tau_2} + \frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1)\rho_{12} + \frac{i}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22})\mathcal{H}_{12}(t). \quad (5.232)$$

Если E_2 больше, чем E_1 , а \mathcal{H}_{12} осциллирует с частотой ω , то мы можем найти стационарное решение уравнений (5.231) и (5.232), полагая

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= r_{12}e^{i\omega t}, \\ \rho_{21} &= r_{21}e^{-i\omega t}, \\ \rho_{11} &= r_{11}, \\ \rho_{22} &= r_{22}, \end{aligned} \quad (5.233)$$

где $r_{\alpha\alpha'}$ — комплексные постоянные. Подробное решение мы предлагаем в качестве задачи, а окончательный ответ совпадает с решением уравнений Блоха. Если

$$\mathcal{H}_2(t) = V \cos \omega t, \quad (5.234)$$

где V — оператор, и если ω_0 — частота, определяемая соотношением $E_2 - E_1 = \hbar\omega_0$, то для достаточно малых V (в отсутствие насыщения) найдем

$$\begin{aligned} r_{11} = \rho_{11}(T) &= \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_1/kT} + e^{-E_2/kT}} \approx \frac{1}{2} e^{-E_1/kT}, \\ r_{12} &= \frac{i}{2\hbar} \frac{V_{12}\tau_2}{1 + i(\omega - \omega_0)\tau_2} [\rho_{11}(T) - \rho_{22}(T)] \approx \\ &\approx \frac{i\tau_2}{1 + i(\omega - \omega_0)\tau_2} \frac{V_{12}\omega_0}{4kT}. \end{aligned} \quad (5.235)$$

Заметим, что r_{12} отлично от нуля только вблизи резонанса, а τ_2 характеризует интервал частот, в котором r_{12} не равно нулю. Если состояния 1 и 2 соответствуют двум зеемановским уровням ядерного спина $1/2$, помещенного в постоянное магнитное поле, параллельное оси z , то оператор поперечной составляющей намагниченности M_x имеет матричные элементы только между состояниями 1 и 2, а диагональные элементы равны нулю. Следовательно,

$$\begin{aligned} \langle M_x(t) \rangle &= r_{12}e^{-i\omega t} (2|M_x|1) + r_{21}e^{i\omega t} (1|M_x|2) = \\ &= 2 \operatorname{Re} [r_{12}e^{i\omega t} (2|M_x|1)]. \end{aligned} \quad (5.236)$$

Полагая

$$V = M_x H_{x0} \quad (5.237)$$

и вспоминая, что χ определяется соотношением

$$\langle M_x(t) \rangle = \operatorname{Re} [\chi H_{x0} e^{i\omega t}], \quad (5.238)$$

находим

$$\chi(\omega) = \frac{i\tau_2}{1 + i(\omega - \omega_0)\tau_2} \frac{\omega_0 | \langle M_x | 2 \rangle |^2}{2kT}. \quad (5.239)$$

Используя тот факт, что $I = 1/2$, получаем

$$\chi(\omega) = \frac{i\tau_2}{1 + i(\omega - \omega_0)\tau_2} \frac{\omega_0}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT}. \quad (5.240)$$

Это выражение согласуется с выражением для χ , полученным в гл. 2 для уравнений Блоха.

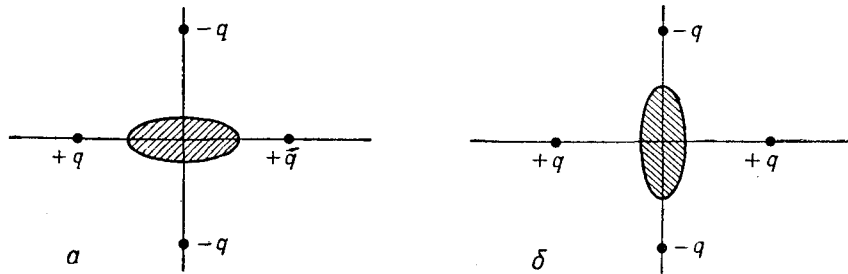
Отметим, что оказалось возможным независимо определить τ_1 и τ_2 , вычисляя $R_{11,22}$ и $R_{12,12}$. Можно также рассматривать τ_1 и τ_2 просто как феноменологические константы, определяемые экспериментально.

Если система имеет больше двух уровней, то решение можно получить аналогичным образом, полагая все недиагональные элементы $\rho_{\alpha\alpha'}$ равными нулю, за исключением тех матричных элементов, для которых частота, определяемая разностью $E_\alpha - E_{\alpha'} \approx \hbar\omega$, близка к частоте переменного поля.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

§ 1. Введение

До сих пор рассматривались только магнитные взаимодействия ядра с его окружением. При этом, конечно, косвенно учитывалось влияние заряда ядра, поскольку он определяет электронные орбиты и расположение ядер в молекуле. Однако влияние электрических полей на ориентацию ядра не рассматривалось. В том, что такое влияние существует, можно убедиться на



Фиг. 57. Сигарообразное ядро в поле четырех зарядов: $+q$ на оси x и $-q$ на оси y .

Конфигурация b энергетически более выгодна, чем a , так как в этом положении положительно заряженные концы сигары расположены ближе к отрицательным зарядам $-q$.

примере несферического ядра. Предположим, что несколько вытянутое ядро находится в окружении зарядов, как это показано на фиг. 57. Ясно, что в положении, показанном на фиг. 57, б, ядро обладает более низкой энергией, так как в этом положении вытянутые положительно заряженные концы ядра находятся ближе к отрицательным внешним зарядам. Таким образом, существует электростатическая энергия, которая зависит от ориентации ядра. Если ядро повернется так, что его вытянутые концы поменяются местами, электростатическая энергия, конечно, не изменится¹⁾. Отсюда следует, что для ядер со спином $1/2$ электрическое поле не снимает вырождение по проекции момента m_I .

¹⁾ См. литературу в разделе «Квадрупольные эффекты» и статьи Коэна и Рейфа, а также Даса и Хана в разделе «Книги, монографии и обзорные статьи» библиографии.

§ 2. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия. I

Чтобы получить количественную теорию квадрупольных эффектов, мы начнем с классического описания явления на основе плотности ядерного заряда ρ . Переход к квантовомеханическому описанию будет состоять в замене классической плотности ρ ее оператором. Классическую энергию взаимодействия заряда, распределенного с плотностью ρ во внешнем поле с потенциалом V , можно представить в виде

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\tau. \quad (6.1)$$

Разложим $V(\mathbf{r})$ в ряд Тейлора относительно начала координат:

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{\mathbf{r}=0} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{\mathbf{r}=0} + \dots, \quad (6.2)$$

где x_{α} ($\alpha = 1, 2, 3$) соответствуют x, y или z . Определяя

$$V_{\alpha} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right)_{\mathbf{r}=0}, \quad V_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{\mathbf{r}=0}, \quad (6.3)$$

получаем

$$E = V(0) \int \rho d\tau + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x_{\alpha} \rho d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho d\tau + \dots \quad (6.4)$$

Если начало координат выбрано в центре масс ядра, то первый член соответствует электростатической энергии ядра, рассматриваемого как точечный заряд. Второй член включает электрический дипольный момент ядра, который обращается в нуль, поскольку центр масс совпадает с центром заряда ядра. Последнее можно доказать, если состояния ядра обладают определенной четностью, а наличие определенной четности подтверждается всеми экспериментальными данными. Более того, в положении равновесия ядро находится в нулевом среднем электрическом поле V_{α} . Интересно отметить, что даже если бы дипольный момент не был равен нулю, стремление ядра занять положение в точке, где электрическое поле равно нулю, все равно приводило бы к тому, что дипольный член не оказывал бы заметного влияния. Именно по этой причине Перселл, Рэмси и Смит решили определять ядерные электрические дипольные моменты у нейтронов, а не у заряженных ядер.

Третий член разложения представляет собой так называемый электрический квадрупольный член. Заметим здесь, что для потенциала V всегда можно найти главные оси, такие, что

$$V_{\alpha\beta} = 0, \quad \text{если } \alpha \neq \beta. \quad (6.5)$$

Кроме того, потенциал V должен удовлетворять уравнению Лапласа

$$\nabla^2 V = 0. \quad (6.6)$$

В начале координат это уравнение дает условие

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0. \quad (6.7)$$

(Иногда вместо этого применяют уравнение Пуассона. Тогда необходимо соблюдать некоторую осторожность, так как нас должна интересовать только часть потенциала, зависящая от ориентации, а сферически симметричная часть должна быть отброшена.) Если положение ядра имеет кубическую симметрию, то

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}, \quad (6.8)$$

а учитывая (6.7), найдем, что все три производные равны нулю. В этом случае квадрупольное взаимодействие равно нулю. Такая ситуация возникает, например, для Na^{23} в металлическом натрии. В объемноцентрированной кубической решетке положение каждого ядра имеет кубическую симметрию.

Удобно использовать величины $Q_{\alpha\beta}$, определяемые выражением

$$Q_{\alpha\beta} = \int [3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2] \rho d\tau; \quad (6.9)$$

при этом

$$\int x_{\alpha}x_{\beta}\rho d\tau = \frac{1}{3} [Q_{\alpha\beta} + \int \delta_{\alpha\beta}r^2\rho d\tau]. \quad (6.10)$$

Как увидим, введение величин $Q_{\alpha\beta}$ позволяет выделить в левой части (6.10) член, не зависящий от ориентации ядра. Для квадрупольной энергии $E^{(2)}$ тогда получим

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha}x_{\beta}\rho d\tau = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} [V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2\rho d\tau]. \quad (6.11)$$

Поскольку V удовлетворяет уравнению Лапласа, второй член в правой части выражения (6.11) обращается в нуль. В результате имеем

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}. \quad (6.12)$$

Даже если бы второй член в (6.11) не был равен нулю, он не зависел бы от ориентации ядра¹⁾.

Чтобы найти квантовомеханическое выражение для квадрупольного взаимодействия, нужно просто вместо классической плотности ρ подставить соответствующий оператор плотности $\rho^{(op)}$ в виде

$$\rho^{(op)}(\mathbf{r}) = \sum_k q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (6.13)$$

где суммирование ведется по индексам ядерных частиц 1, 2, ..., ..., k , ..., N с зарядом q_k . Поскольку для нейтронов заряд равен нулю, а для протонов e , в сумме можно учитывать только протоны. Тогда

$$\rho^{(op)}(\mathbf{r}) = e \sum_{\text{протоны}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k). \quad (6.14)$$

Подставляя (6.14) в классическое выражение для $Q_{\alpha\beta}$, получаем квадрупольный оператор

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta}^{(op)} &= \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2) \rho^{(op)}(\mathbf{r}) d\tau = \\ &= e \sum_{\text{протоны}} \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2) \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}) d\tau = \\ &= e \sum_{\text{протоны}} (3x_{\alpha k}x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta}r_k^2). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Тогда для квадрупольного члена гамильтониана \mathcal{H}_Q получим

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^{(op)}. \quad (6.16)$$

¹⁾ Если у ядра есть электронный заряд, то необходимо воспользоваться уравнением Пуассона

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = -4\pi e |\Psi(0)|^2,$$

где $|\Psi(0)|^2$ — электронная плотность вероятности на ядре. Не зависящий от ориентации член в выражении (6.11) ΔE будет равен

$$\Delta E = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \int r^2\rho d\tau = -\frac{4\pi e}{6} |\Psi(0)|^2 \int r^2\rho d\tau.$$

Это ΔE будет различно для двух ядер с одинаковым зарядом, если распределение зарядов у них различно (изотопы) или если при одинаковых массах и зарядах они находятся в разных ядерных состояниях (изомеры). При электронных переходах между s - и p -состояниями ΔE будет, вообще говоря, вносить вклад, различный для разных изотопов или изомеров [29].

Выражения (6.15) и (6.16) очень неудобны для применения, поскольку они содержат сумму по всем ядерным частицам. Это приводит к необходимости рассматривать ядро как многочастичную систему, чего удалось избежать при рассмотрении магнитных взаимодействий. На самом деле подобная трудность возникает и в случае магнитного диполя, однако мы ее просто обошли.

Выражение (6.15) для квадрупольного взаимодействия позволяет рассматривать значительно более сложные задачи, чем те, которые возникают при изучении резонансных явлений. В последнем случае, вообще говоря, имеют дело только с основным состоянием ядра или с достаточно долгоживущим возбужденным состоянием. Собственные состояния ядра характеризуются полным моментом количества движения I каждого состояния, $2I+1$ значением компоненты момента количества движения и набором других квантовых чисел η , которые мы не будем конкретизировать. Поскольку нас будет интересовать только пространственная переориентация ядра в данном энергетическом состоянии, нужно рассмотреть только диагональные по I и η матричные элементы. Таким образом, необходимы лишь следующие матричные элементы квадрупольного взаимодействия:

$$(Im\eta | Q_{\alpha\beta}^{(op)} | Im'\eta).$$

Можно показать, что для них выполняется равенство

$$(Im\eta | Q_{\alpha\beta}^{(op)} | Im'\eta) = C \left(Im \left| \frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right| Im' \right), \quad (6.17)$$

где C — коэффициент, зависящий от квантовых чисел I и η . Чтобы доказать равенство (6.17), нужно рассмотреть коэффициенты Клебша — Гордана, так называемые неприводимые тензорные операторы T_{LM} и теорему Вигнера — Эккарта.

§ 3. Коэффициенты Клебша — Гордана, неприводимые тензорные операторы и теорема Вигнера — Эккарта

Теорема Вигнера — Эккарта является одной из наиболее полезных теорем в квантовой механике. Чтобы ее сформулировать, нужно ввести коэффициенты Клебша — Гордана $C(LJ'J; MM_J M_J)$ и неприводимые тензорные операторы T_{LM} . Мы сначала сформулируем теорему Вигнера — Эккарта и определим коэффициенты Клебша — Гордана. После этого мы рассмотрим неприводимые тензорные операторы, а затем укажем вывод теоремы Вигнера — Эккарта.

Рассмотрим ряд волновых функций, характеризующихся квантовыми числами полного момента количества движения J или J' и z -компоненты момента количества движения M_J или $M_{J'}$.

Совокупность всех остальных квантовых чисел, определяющих состояние системы, обозначим η или η' . Нам нужно вычислить матричные элементы операторов T_{LM} , используя эти волновые функции как базисные. Теорема Вигнера — Эккарта состоит в том, что все эти матричные элементы выражаются с помощью соответствующих коэффициентов Клебша — Гордана через величины $(J\eta || T_L || J'\eta')$, которые зависят от J , J' , η , η' и L , но не зависят от M_J , $M_{J'}$ и M . Математически теорема Вигнера — Эккарта формулируется следующим образом:

$$(JM_J \eta | T_{LM} | J'M_{J'} \eta') = C(J'LJ; M_J, MM_J) (J\eta || T_L || J'\eta'). \quad (6.18)$$

Определим теперь коэффициенты Клебша — Гордана. Их появление связано с проблемой сложения двух моментов количества движения. Поэтому рассмотрим систему, состоящую из двух частей. Пусть одна из них характеризуется квантовыми числами момента количества движения L и его z -компоненты M , а другая соответственно квантовыми числами J' и $M_{J'}$. Введем также квантовые числа J и M_J , относящиеся к системе в целом. Тогда волновые функции Ψ_{LM} и $\Phi_{J'M_{J'}}$ описывают каждую часть системы в отдельности, а волновая функция Ψ_{JM_J} — всю систему. Поскольку все возможные произведения волновых функций двух подсистем составляют полный набор, функцию Ψ_{JM_J} можно представить в виде линейной комбинации таких произведений:

$$\Psi_{JM_J} = \sum_{J'M_{J'}} C(J'LJ; M_J, MM_J) \Phi_{J'M_{J'}} \Psi_{LM}. \quad (6.19)$$

Коэффициенты $C(J'LJ; M_J, MM_J)$ называются *коэффициентами Клебша — Гордана*. Некоторые их свойства хорошо известны. Например, они отличны от нуля только в том случае, если $M_J = M + M_{J'}$. Другое свойство, которое часто называют *правилом треугольника*, широко используется в атомной физике. Оно состоит в том, что коэффициенты $C(J'LJ; M_J, MM_J)$ обращаются в нуль, если J не равно ни одному из значений $J'+L$, $J'+L-1, \dots, |J'-L|$.

Определим теперь неприводимые тензорные операторы T_{LM} . Пусть J_x , J_y и J_z — операторы компонент момента количества движения некоторой системы. Введем, как обычно, операторы J^+ и J^- , определяемые выражениями

$$J^+ = J_x + iJ_y, \quad J^- = J_x - iJ_y. \quad (6.20)$$

Конструируя из операторов системы различные операторные функции G , можно найти затем коммутаторы вида $[J^+, G]$, $[J^-, G]$ и $[J_z, G]$. Часто возможно определить семейство $2L+1$

операторов T_{LM} (L — целое число), нумеруя их индексом M ($M=L, L-1, \dots, -L$), для которых выполняются следующие правила коммутации:

$$\begin{aligned} [J^{\pm}, T_{LM}] &= \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} T_{LM \pm 1}, \\ [J_z, T_{LM}] &= MT_{LM}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Такие операторы T_{LM} называются *неприводимыми тензорными операторами*. В качестве примера приведем набор операторов для $L=1$:

$$T_{11} = -\frac{1}{\sqrt{2}} J^+, \quad T_{10} = J_z, \quad T_{1-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} J^-. \quad (6.22)$$

Другой набор операторов T_{1M} можно составить, пользуясь операторами спинного, орбитального и полного моментов \mathbf{s} , \mathbf{l} и \mathbf{J} . Вводя операторы

$$l^+ = l_x + il_y, \quad l^- = l_x - il_y, \quad (6.23)$$

можно показать, что операторы

$$T_{11} = -\frac{l^+}{\sqrt{2}}, \quad T_{10} = l_z, \quad T_{1-1} = \frac{l^-}{\sqrt{2}} \quad (6.24)$$

удовлетворяют соотношениям (6.21). [Действительно, операторы (6.24) представляют собой компоненты тензорного оператора T_{1M} относительно операторов l^+ , l^- и l_z , а также J^+ , J^- и J_z .] Операторы T_{1M} , определенные соотношениями (6.22), можно обозначать $T_{1M}(\mathbf{J})$, так как они являются функциями компонент J_x , J_y и J_z оператора \mathbf{J} . Соответственно операторы T_{1M} , определенные соотношениями (6.24), можно обозначить $T_{1M}(\mathbf{l})$.

Полезно представить себе более наглядно определение операторов T_{LM} с помощью правил коммутации (6.21). Для этого вспомним (см. гл. 2), что операторы момента количества движения представляют собой операторы поворота. Поэтому неудивительно, что при повороте системы координат, как это следует из (6.21), T_{LM} переходит в линейную комбинацию $T_{LM'}$, точно так же как сферические функции Y_{LM} переходят в линейные комбинации функций $Y_{LM'}$. Доказательство этой теоремы дано в книге Роуза [30].

Перейдем теперь к вычислению матричных элементов T_{LM} . Хорошо известно, что матричные элементы момента количества движения можно получить непосредственно из правил коммутации для его компонент. Покажем, что подобным же образом можно вычислить матричные элементы T_{LM} с помощью (6.21).

Пусть имеется набор коммутирующих друг с другом операторов J^2 , J_z и других, определяющих состояние системы, которым

соответствуют собственные значения $J(J+1)$, M_J и η . Здесь η обозначает все остальные квантовые числа. Вычислим матричный элемент вида

$$(JM_J\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta'). \quad (6.25)$$

Пользуясь правилом коммутации

$$[J_z, T_{LM}] = MT_{LM}, \quad (6.26)$$

получим

$$(JM_J\eta | [J_z, T_{LM}] | J'M_J'\eta') = M(JM_J\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta'). \quad (6.27a)$$

Но, с другой стороны,

$$\begin{aligned} (JM_J\eta | [J_z, T_{LM}] | J'M_J'\eta') &= \\ &= \underbrace{(JM_J\eta | J_z T_{LM} | J'M_J'\eta')}_1 - \underbrace{(JM_J\eta | T_{LM} J_z | J'M_J'\eta')}_2 = \\ &= (M_J - M_J')(JM_J\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta'). \end{aligned}$$

Последнее равенство следует из эрмитовости оператора J_z , действующего в члене 1 на функцию, стоящую слева от него, а в члене 2 — на функцию, стоящую справа от него.

Таким образом,

$$(M_J - M_J')(JM_J\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta) = M(JM_J\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta). \quad (6.27b)$$

Из (6.27b) следует, что

$$(JM_J\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta) = 0, \quad \text{если } M_J - M_J' \neq M. \quad (6.28)$$

Аналогичным образом можно найти соотношения для матричных элементов остальных коммутаторов (6.21). Имеем

$$\begin{aligned} (JM_J\eta | [J^{\pm}, T_{LM}] | J'M_J'\eta') &= \\ &= \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} (JM_J\eta | T_{LM \pm 1} | J'M_J'\eta'). \end{aligned} \quad (6.29)$$

Но

$$\begin{aligned} (JM_J\eta | J^{\pm} T_{LM} | J'M_J'\eta') &= \\ &= (JM_J\eta | J^{\pm} | JM_J \mp 1\eta) (JM_J \mp 1\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta') = \\ &= \sqrt{J(J+1) - (M_J \mp 1)M_J} (JM_J \mp 1\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta'). \end{aligned} \quad (6.30)$$

Из (6.29) и (6.30) следуют рекуррентные соотношения

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J+1) - (M_J \mp 1)M_J} (JM_J \mp 1\eta | T_{LM} | J'M_J'\eta') - \\ - (JM_J\eta | T_{LM} | J'M_J' \pm 1\eta') \sqrt{J'(J'+1) - M_J'(M_J' \pm 1)} = \\ = \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} (JM_J\eta | T_{LM \pm 1} | J'M_J'\eta'). \end{aligned} \quad (6.31)$$

Соотношение (6.276) имеет смысл только для неисчезающих членов. При этом, если какой-либо один из матричных элементов в (6.31) удовлетворяет этому соотношению, то оно выполняется и для всех остальных. Рекуррентные соотношения (6.276) и (6.31) позволяют связать матричные элементы одного оператора T_{LM} с матричными элементами другого оператора T_{LM}' . Это дает возможность выразить все матричные элементы с данными значениями J, J', η, η' через какой-либо один матричный элемент.

Дальнейший анализ рекуррентных соотношений требует привлечения коэффициентов Клебша — Гордана. Попутно будет приведен в основных чертах вывод теоремы Вигнера — Эккарта.

Как показал Роуз, для коэффициентов Клебша — Гордана справедливы такие же рекуррентные соотношения, как и для матричных элементов T_{LM} . Выведем одно из правил отбора для M, M_J и $M_{J'}$. Для этого рассмотрим оператор

$$J_z \equiv L_z + J'_z, \quad (6.32)$$

причем

$$\begin{aligned} J_z \Psi_{JM_J} &= M_J \Psi_{JM_J}, \\ L_z \Psi_{LM} &= M \Psi_{LM}, \\ J'_z \Phi_{J'M_{J'}} &= M_{J'} \Phi_{J'M_{J'}}. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Рассмотрим также следующий матричный элемент оператора J_z :

$$\begin{aligned} (\Psi_{LM} \Phi_{J'M_{J'}}, J_z \Psi_{JM_J}) &= M_J (\Psi_{LM} \Phi_{J'M_{J'}}, \Psi_{JM_J}) = \\ &= M_J C(J' L J; M_{J'} M M_J). \end{aligned} \quad (6.34)$$

Здесь оператор J_z действует на функцию, стоящую справа. Представив оператор J_z в виде $L_z + J'_z$ и подействовав им на функции, стоящие слева, получим

$$(\Psi_{LM} \Phi_{J'M_{J'}}, J_z \Psi_{JM_J}) = (M + M_{J'}) C(J' L J; M_{J'} M M_J). \quad (6.35)$$

Приравнявая (6.34) и (6.35), находим

$$(M + M_{J'} - M_J) C(J' L J; M_{J'} M M_J) = 0. \quad (6.36)$$

Это соотношение полностью совпадает с соотношением (6.276), если заменить в нем

$$(J M_J \eta | T_{LM} | J' M_J \eta')$$

на

$$C(J' L J; M_{J'} M M_J).$$

Вычисляя таким же способом матричные элементы операторов J^+ и J^- , получаем соотношения, аналогичные (6.31). Действи-

тельно, для коэффициентов $C(J' L J; M_{J'} M M_J)$ выполняются такие же рекуррентные соотношения, как и для $(J M_J \eta | T_{LM} | J' M_J \eta')$. Таким образом, между коэффициентами Клебша — Гордана и матричными элементами оператора T_{LM} существует связь, которая и составляет содержание *теоремы Вигнера — Эккарта*

$$(J M_J \eta | T_{LM} | J' M_J \eta') = C(J' L J; M_{J'} M M_J) (J \eta | T_L | J' \eta'). \quad (6.37)$$

Здесь величина $(J \eta | T_L | J' \eta')$ одинакова при заданных J, L, J', η, η' для всех значений $M_J, M_{J'}$ и M .

Как можно видеть из примеров (6.22) и (6.24), тензоры T_{LM} для данных L и M могут быть построены из различных операторов. При этом, конечно, коэффициенты Клебша — Гордана будут одинаковыми для любых T_{LM} с данными L и M , однако значение $(J \eta | T_L | J' \eta')$ будет зависеть от того, из каких переменных строится оператор T_{LM} .

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее на примере частицы со спином s и орбитальным моментом количества движения l . Полный момент количества движения

$$\mathbf{J} = \mathbf{s} + \mathbf{l}, \quad (6.38)$$

где

$$\begin{aligned} l_x &= \frac{1}{i} \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right], \\ l_y &= \frac{1}{i} \left[z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right], \\ l_z &= \frac{1}{i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right], \end{aligned} \quad (6.39)$$

а x, y и z — координаты частицы. Построим теперь два набора компонент T_{2M} , один из которых будет функцией полного момента \mathbf{J} , а другой — координат \mathbf{r} . Можно убедиться, что функции, представленные в табл. 4, которые обозначены $T_{2M}(\mathbf{J})$ и

Таблица 4

	$T_{2M}(\mathbf{J})$	$T_{2M}(\mathbf{r})$
T_{22}	J^{+2}	$(x + iy)^2$
T_{21}	$-(J_z J^+ + J^+ J_z)$	$-2z(x + iy)$
T_{20}	$\sqrt{\frac{2}{3}} (3J_z^2 - J^2)$	$\sqrt{\frac{2}{3}} (3z^2 - r^2)$
T_{2-1}	$J_z J^- + J^- J_z$	$2z(x - iy)$
T_{2-2}	J^{-2}	$(x - iy)^2$

$T_{2M}(\mathbf{r})$, действительно удовлетворяют правилам коммутации (6.21) с J^+ , J^- и J_z .

Здесь обозначение $T_{2M}(\mathbf{r})$ использовано для функций T_{2M} , составленных из компонент x , y и z вектора \mathbf{r} . Легко установить соответствие между $T_{2M}(\mathbf{J})$ и $T_{2M}(\mathbf{r})$. Действительно, при замене J^+ на $(x+iy)$, J^- на $(x-iy)$ и J_z на z оператор $T_{2M}(\mathbf{J})$ переходит в $T_{2M}(\mathbf{r})$. Это соответствие следует из подобия соотношений коммутации для \mathbf{J} и \mathbf{r} с J_x , J_y и J_z :

$$[J_x, y] = iz, \quad (6.40a)$$

$$[J_x, J_y] = iJ_z \quad \text{и т. д.} \quad (6.40б)$$

Здесь (6.40a) можно проверить, пользуясь выражениями (6.38) и (6.39). Следовательно, любая функция $G(x, y, z)$ переменных x , y и z будет подчиняться точно таким же правилам коммутации с J_x , J_y , J_z , что и функция $G(J_x, J_y, J_z)$, в которой вместо x подставлено J_x и т. д. Таким образом, если известно, что некоторая функция операторов J_x, J_y, J_z представляет собой T_{LM} , то, заменяя J_x, J_y, J_z на x, y, z соответственно, получаем компоненты такого же тензора. При подобных заменах нужно соблюдать некоторую осторожность, так как операторы, из которых строятся неприводимые тензоры, могут не коммутировать друг с другом. Так, например, оператор $T_{21}(\mathbf{J})$ имеет вид симметризованного произведения $J^+J_z + J_zJ^+$, а не $2J^+J_z$. Такой способ построения неприводимых тензорных операторов путем прямой замены допустим для любых других переменных, для которых выполняются правила коммутации (6.40)¹⁾.

Принимая во внимание сделанные выше замечания и соотношение (6.37), можно установить связь между матричными элементами двух операторов T_{LM} , зависящих от разных переменных q и p . Получаем

$$(JM_J\eta | T_{LM}(q) | J'M_J'\eta') = \\ = (JM_J\eta | T_{LM}(p) | J'M_J'\eta') \frac{(J\eta || T_L(q) || J'\eta')}{(J\eta || T_L(p) || J'\eta')}. \quad (6.41)$$

Поскольку множитель $(J\eta || T_L(q) || J'\eta') / (J\eta || T_L(p) || J'\eta')$ постоянен (т. е. не зависит от M, M_J и M_J'), можно найти все матричные элементы для $T_{LM}(q)$ фиксированных J, J', η и η' , зная соответствующую постоянную и матричные элементы $(JM_J\eta | \times | T_{LM}(p) | J'M_J'\eta')$.

Здесь нужно отметить одно обстоятельство. Может случиться так, что (6.41) не имеет смысла, поскольку для некоторых операторов p матричный элемент $(JM_J\eta | T_{LM}(p) | J'M_J'\eta')$ обра-

щается в нуль, хотя матричный элемент $(JM_J\eta | T_{LM}(q) | J'M_J'\eta')$ отличен от нуля. Например, если $T_{LM}(p)$ составлен из компонент оператора \mathbf{J} , все матричные элементы с $J \neq J'$ исчезают. При этом, конечно, обращается в нуль также $(J' || T_2(\mathbf{J}) || J)$ и соотношение (6.41) содержит неопределенность.

§ 4. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия. II

Применим теперь теорему Вигнера — Эккарта для вычисления матричных элементов $Q_{\alpha\beta}^{(op)}$. Имеем

$$Q_{\alpha\beta}^{(op)} = e \sum_k^{\text{протоны}} [3x_{\alpha k}x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta}r_k^2]. \quad (6.42)$$

Операторы полного момента количества движения ядра I_x, I_y и I_z представляются в виде

$$I_x = \sum_k l_{xk} + s_{xk} \quad \text{и т. д.} \quad \text{для } I_y \text{ и } I_z, \quad (6.43)$$

где l_{xk} и s_{xk} — x -компоненты орбитального и спинного моментов k -го нуклона. Так как

$$[l_{xk}, y_k] = iz_k, \quad [s_{xk}, y_k] = 0 \quad \text{и т. д.}, \quad (6.44)$$

мы видим, что

$$[I_x, y_k] = iz_k \quad \text{и т. д.} \quad (6.45)$$

Выражение $3x_{\alpha k}x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta}r_k^2$ можно представить в виде линейной комбинации компонент $T_{2M}(\mathbf{r}_k)$, подобных приведенным в правом столбце табл. 4.

Соотношение (6.41) применимо в несколько более общей форме не только к T_{LM} , но и к линейным комбинациям компонент тензора T_{LM} с данным значением L . Таким образом, если мы рассмотрим функцию операторов p

$$F(p) = \sum_M a_M T_{LM}(p) \quad (6.46)$$

и функцию операторов q

$$G(q) = \sum_M a_M T_{LM}(q) \quad (6.47)$$

с теми же коэффициентами a_M , то легко убедиться в том, что из (6.41), (6.46) и (6.47) следует

$$(JM_J\eta | G(q) | J'M_J'\eta') = (JM_J\eta | F(p) | J'M_J'\eta') \frac{(J\eta || T_L(q) || J'\eta')}{(J\eta || T_L(p) || J'\eta')}. \quad (6.48)$$

¹⁾ См. обзорную статью, включающую таблицы T_{LM} для различных L и M [31].

Применяя эту теорему, получаем

$$\left(Im\eta \left| e \sum_k^{\text{протоны}} [3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2] \right| Im'\eta \right) = \\ = \left(Im\eta \left| \frac{3}{2} (I_{\alpha} I_{\beta} + I_{\beta} I_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right| Im'\eta \right) C. \quad (6.49)$$

Здесь коэффициент C ¹⁾ один и тот же для всех m, m', α и β . Можно выразить C через матричный элемент с $m=m'=I$ и $\alpha=\beta=z$ следующим образом:

$$\left(II\eta \left| e \sum_k^{\text{протоны}} [3z_k^2 - r_k^2] \right| II\eta \right) = C(II\eta | 3I_z^2 - I^2 | II\eta) = CI(2I-1). \quad (6.50)$$

Так как квантовые числа η связаны с операторами, которые коммутируют с I^2 и I_z , можно не принимать их во внимание при вычислении правой части равенства (6.50). Введем величину eQ , определяемую выражением

$$eQ = \left(II\eta \left| e \sum_k^{\text{протоны}} (3z_k^2 - r_k^2) \right| II\eta \right); \quad (6.51)$$

величину Q называют *квадрупольным моментом* ядра. Пользуясь (6.50) и (6.51), находим

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}. \quad (6.52)$$

Поскольку нас интересуют матричные элементы, соответствующие одному определенному набору квантовых чисел I, η , оператор $Q_{\alpha\beta}^{(op)}$, входящий в гамильтониан, можно заменить, используя выражения (6.49) и (6.52). Вводя в гамильтониан эффективный квадрупольный член \mathcal{H}_Q вида

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (I_{\alpha} I_{\beta} + I_{\beta} I_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right]. \quad (6.53)$$

мы получим все матричные элементы, диагональные по I и η .

Интересно, что для определения $Q_{\alpha\beta}^{(op)}$ вместо девяти компонент нужно знать только одну величину eQ . Причина состоит в следующем. Согласно классическим представлениям, у ядра, обладающего определенным моментом количества движения, распределение заряда имеет осевую симметрию. Тогда, выбирая ось z в направлении оси симметрии, можно заметить, что зависимость энергии от ориентации ядра связана только с разли-

¹⁾ Коэффициент C не имеет отношения к коэффициентам Клебша — Гордана.

чием в распределении заряда вдоль оси z и в перпендикулярном к ней направлении. Именно разность между

$$\int z^2 \rho d\tau \quad \text{и} \quad \int x^2 \rho d\tau$$

определяет характерную величину

$$\int (z^2 - x^2) \rho d\tau = \frac{1}{2} \int (2z^2 - x^2 - y^2) \rho d\tau = \frac{1}{2} \int (3z^2 - r^2) \rho d\tau. \quad (6.54)$$

Очевидно, последний интеграл представляет собой классический аналог величины eQ .

Выражение (6.53) для эффективного квадрупольного взаимодействия справедливо в случае произвольной ориентации прямоугольной системы координат $(\alpha, \beta = x, y, z)$. Поскольку тензор $V_{\alpha\beta}$ симметричен по x, y, z , можно выбрать систему координат, связанную с главными осями тензора $V_{\alpha\beta}$, в которой $V_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$. В этой системе координат

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} [V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2)]. \quad (6.55)$$

Используя уравнение Лапласа $\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$, это выражение можно переписать в виде

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_y^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)]. \quad (6.56)$$

Из (6.56) видно, что для определения \mathcal{H}_Q необходимо только два параметра, связанных с производными от потенциала, а именно V_{zz} и $V_{xx} - V_{yy}$. Обычно используют параметры η и q , называемые *параметром асимметрии и градиентом поля*, которые определяются в виде

$$eq = V_{zz}, \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (6.57)$$

Для случая аксиальной симметрии, который часто является хорошей аппроксимацией, $\eta = 0$, если ось z совпадает с осью симметрии.

Как уже отмечалось, удобно пользоваться операторами I^+ и I^- , так как для них существуют простые правила отбора. Поэтому полезно выразить \mathcal{H}_Q , определяемое выражением (6.53), через операторы I^+, I^- и I_z в произвольной (не связанной с главными осями) системе координат. Вводя величины

$$\begin{aligned} V_0 &= V_{zz}, \\ V_{\pm 1} &= V_{zx} \pm iV_{zy}, \\ V_{\pm 2} &= \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy}, \end{aligned} \quad (6.58)$$

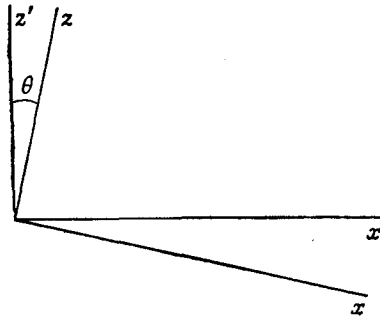
с помощью простых алгебраических операций найдем

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \{V_0(3I_z^2 - I^2) + V_{+1}(I^-I_z + I_zI^-) + \\ + V_{-1}(I^+I_z + I_zI^+) + V_{+2}(I^-)^2 + V_{-2}(I^+)^2\}. \quad (6.59)$$

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия в форме (6.59) обычно используют при рассмотрении процесса релаксации, когда положение главных осей нельзя считать фиксированным в пространстве, поскольку оно зависит от времени. В этом случае использование системы координат, связанной с главными осями, приводит к трудностям. Здесь мы не будем рассматривать ядерную релаксацию за счет квадрупольного взаимодействия, хотя этот механизм играет важную роль в кристаллических диэлектриках и часто является доминирующим при комнатных температурах.

§ 5. Случай сильного и слабого магнитных полей

Предположим для простоты, что электрическое поле имеет аксиальную симметрию (или любую другую, при которой в системе координат, связанной с главными осями, $V_{xx} = V_{yy}$). Пусть



Фиг. 58. Оси x' , z' и z .

магнитное поле приложено вдоль оси z' , не совпадающей в общем случае с главной осью z . Тогда гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar H_0 I_{z'} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_{z'}^2 - I^2). \quad (6.60)$$

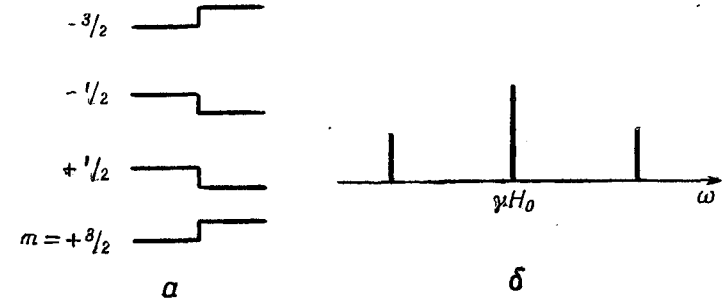
Рассмотрим сначала случай квадрупольного взаимодействия, слабого по сравнению с магнитным взаимодействием. В этом случае можно считать, что спин квантуется по оси z' . Применим к квадрупольной части гамильтониана теорию возмущений. Проводя ось x' в плоскости осей z' и z (фиг. 58), имеем

$$I_z = I_{z'} \cos \theta + I_{x'} \sin \theta. \quad (6.61)$$

Подставляя в (6.60), получаем

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar H_0 I_{z'} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_{z'}^2 \cos^2 \theta + 3I_{x'}^2 \sin^2 \theta + \\ + 3(I_{z'} I_{x'} + I_{x'} I_{z'}) \sin \theta \cos \theta - I^2]. \quad (6.62)$$

В этом выражении члены с $I_{z'} I_{x'}$ не вносят вклада в первый порядок теории возмущений, так как $I_{x'}$ не имеет диагональных матричных элементов в представлении, когда $I_{z'}$ диагонально. С другой стороны, член с $I_{x'}^2$ имеет диагональные элементы, поскольку он состоит из произведений недиагональных элементов.



Фиг. 59. Влияние квадрупольного взаимодействия в первом порядке.

a — уровни энергии. Сдвиги всех уровней для $I=3/2$ имеют одинаковую величину. b — спектр поглощения, соответствующий такому расположению уровней энергии. Квадрупольное взаимодействие в первом порядке не оказывает влияния на центральную линию.

Соотношения $I_{x'} = (1/2)(I'^+ + I'^-)$ и $I_{y'} = (1/2i)(I'^+ - I'^-)$ позволяют легко увидеть, что диагональные элементы $I_{x'}^2$ и $I_{y'}^2$ равны между собой. Поэтому диагональные матричные элементы можно найти следующим образом:

$$(m|I_{x'}^2|m) = (m|I_{y'}^2|m) = \frac{1}{2}(m|I^2 - I_{z'}^2|m) = \frac{1}{2}[I(I+1) - m^2]. \quad (6.63)$$

В результате получим

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_0 m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)].$$

На фиг. 59 показано влияние квадрупольного взаимодействия на уровни энергии спина $I=3/2$ в магнитном поле H_0 . Поскольку

$$\sum_m [3m^2 - I(I+1)] = \text{Sp}(3I_{z'}^2 - I^2) = 0, \quad (6.64)$$

квадрупольное взаимодействие не дает сдвига центра резонансной линии в первом порядке теории возмущений. Более того,

сдвиги для $+m$ и $-m$ одинаковы. Поэтому уровни энергии имеют вид, показанный на фиг. 59.

Представляет интерес то обстоятельство, что для полуцелого спина уровни энергии с $m = \pm 1/2$ сдвигаются на одну и ту же величину, а частота перехода между ними не меняется в первом порядке теории возмущений. Переходы между уровнями $+1/2$ и $-1/2$ совсем не чувствительны к деформациям в кристалле, тогда как для других переходов они могут привести к сдвигу частоты. Поэтому для ядер с очень сильной квадрупольной

$$\begin{array}{l} \pm \frac{5}{2} \\ \pm \frac{3}{2} \\ \pm \frac{1}{2} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{=====} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \end{array}$$

Фиг. 60. Уровни энергии, обусловленные квадрупольным взаимодействием, в отсутствие зеемановского расщепления.

связью весьма вероятно, что даже в случае хорошо отождженных кристаллов будет наблюдаться только переход между уровнями $+1/2$ и $-1/2$.

В следующих порядках теории возмущений появляется сдвиг частоты и для перехода между уровнями $+1/2$ и $-1/2$, равный по порядку величины $(e^2 q Q)^2 / \gamma_n \hbar H_0$.

Другая экспериментальная ситуация возникает, когда квадрупольное взаимодействие намного больше магнитного взаимодействия. В этом случае в качестве первого приближения рассматривается квадрупольное взаимодействие. В отсутствие внешнего поля гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) \quad (6.65)$$

(снова предполагаем аксиальную симметрию). Очевидно, I^2 и I_z коммутируют с \mathcal{H} , давая квантовые числа I и m . Поэтому для энергии получаем

$$E = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]. \quad (6.66)$$

Расположение уровней для спина $I=5/2$ показано на фиг. 60. Мы замечаем, что уровни с $\pm m$ двукратно вырождены. Это соответствует тому, что поворот ядра на 180° не меняет электростатическую энергию. Если наложить переменное магнитное поле с не равной нулю компонентой, перпендикулярной оси z , то это вызовет резонансные переходы между уровнями с $|\Delta m|=1$, поскольку между этими состояниями имеются матричные элементы. В этом случае обычно говорят о «чисто квадрупольном резонансе», хотя переходы индуцированы магнитной дипольной связью с переменным полем.

В связи с формулой (6.66) важно отметить следующее. Для спина $I=1/2, 3/2$ и т. д. (вообще для спина $I=n+1/2$, где n — целое число) все уровни энергии дважды вырождены в отсутствие магнитного поля, в то время как для целого спина вырождение может быть полностью снято, например, в состоянии с $m=0$. Этот результат является частным случаем теоремы Крамерса, играющей важную роль при рассмотрении как электронного, так и ядерного магнитного резонанса. Теорема Крамерса формулируется следующим образом:

Для системы с моментом количества движения $I=n+1/2$, где $n=0, 1, 2, \dots$, в любом состоянии нельзя полностью снять вырождение электрическими полями.

Из этой теоремы следует, что если система состоит из нечетного числа частиц со спином $1/2$, то электрические поля не могут полностью снять вырождения.

Это вырождение обычно называют *крамерсовским вырождением*. Доказательство его существования связано со свойствами системы при инверсии времени.

§ 6. Вычисление градиентов поля

Мы видели, что квадрупольное взаимодействие зависит от вторых производных $V_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta=x, y, z$) потенциала, а в случае системы координат, совпадающей с главными осями, — от V_{zz} и $V_{xx} - V_{yy}$. Потенциал V обусловлен окружающими данное ядро заряженными частицами (другими ядрами или электронами). Вычислим производные в начале координат от потенциала, который создает заряд e , находящийся в точке x, y, z . Для V_{zz} получим

$$V_{zz} = e \frac{3z^2 - r^2}{r^5}, \quad (6.67)$$

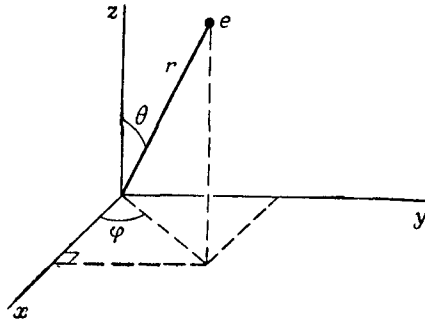
где $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. В сферической системе координат (фиг. 61) имеем

$$V_{zz} = e \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}. \quad (6.68)$$

Из выражений (6.67) и (6.68) видно, что градиенты убывают, как $1/r^3$, поэтому наиболее сильное влияние оказывают заряды, расположенные в непосредственной близости от ядра. Таким образом, главный вклад в V_{zz} вносят электроны, принадлежащие этому с данным ядром. Однако если атом имеет заполненную электронную оболочку, то электронная плотность обладает сферической симметрией и, следовательно, не вносит вклада в

квадрупольные эффекты (ниже будут сделаны некоторые дополнительные замечания о заполненных оболочках). Случай незаполненной оболочки мы рассмотрим на примере одного p -электрона с орбитой $z f(r)$.

Найдем для этого случая квадрупольный оператор. Поскольку электрон движется очень быстро, выражение (6.68) нужно усреднить по электронной орбите. Это усреднение эквивалентно вычислению матричных элементов полного гамильтониана, описывающего движение электрона и ядерный спин, при котором



Фиг. 61. Сферические координаты r, θ, ϕ заряда e .

учитываются только матричные элементы, диагональные относительно орбитальных квантовых чисел, и пренебрегается возмущением электронного движения, вызываемым ядерным спиновым моментом. Итак, имеем

$$V_{zz} = -e \int \psi_e^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \psi_e d\tau_e =$$

$$= -e \int \cos^2 \theta \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \frac{r^2 f^2(r)}{4\pi} \sin \theta r^2 dr d\phi d\theta = -e \frac{4}{15} \left(\frac{1}{r^3} \right).$$

(6.69)

Здесь $-e$ — заряд электрона, а $\overline{(1/r^3)}$ — среднее значение от $1/r^3$ для p -орбиты. Заметим, что для атомов с большим Z ($1/r^3$) велико и, следовательно, велики градиенты поля. Эту тенденцию отражает табл. 5, в которой приведены типичные значения $e^2 q Q$ для ядер галогенов в кристаллах с ковалентной связью.

Интересно, отметить, что, как следует из приведенных в табл. 5 значений $e^2 q Q$, частоты чисто квадрупольных переходов для ковалентно связанных галогенов намного превышают частоты зеемановских переходов $\gamma_n H_0$ для типичных лабораторных магнитных полей.

Если электронная волновая функция содержит смесь s - и p -состояний («гибридная связь»), то s -состояние не вносит вклада в квадрупольное взаимодействие. Аналогичное положе-

Таблица 5

Типичные значения $e^2 q Q$ для ядер галогенов в кристаллах с ковалентной связью

Ядро	$e^2 q Q, \text{ Мгц}$	$Q, 10^{-24} \text{ см}^2$
Cl ³⁵	80	$-7,97 \cdot 10^{-2}$
Br ⁷⁹	500	0,30
I ¹²⁷	2000	-0,59

ние возникает, когда атом галогена обладает промежуточным типом связи между чисто ковалентной связью (соответствующей p -состоянию) и ионной связью (заполненная оболочка). Ионная связь не вносит вклада в квадрупольное взаимодействие. Следовательно, квадрупольные эффекты можно использовать для изучения гибридизации связи, степени ковалентности, двойных связей и т. д.

Поскольку электроны заполненной оболочки расположены очень близко к ядру, очень важно учитывать нарушение их сферически симметричного распределения. Например, заряд e будет вызывать возмущение электронов заполненной оболочки. Этот эффект исследовался многими авторами. Он приводит к поправке к значению градиента V_{zz}^0 , обусловленному зарядом e . Истинное значение градиента V_{zz} определяется выражением

$$V_{zz} = V_{zz}^0 [1 - \gamma(r)]. \quad (6.70)$$

Величину $\gamma(r)$ называют коэффициентом антиэкранирования Штернхаймера [32] по имени автора, который внес наибольший вклад в объяснение этого явления. Этот коэффициент зависит от расстояния r от заряда e до ядра, что подчеркивается формой

Таблица 6

Теоретические значения разности $1 - \gamma_\infty$

Ион	$1 - \gamma_\infty$
Cl ⁻	48
Cu ⁺	10
Rb ⁺	51
Cs ⁺	99

записи величины $\gamma(r)$. Вообще $\gamma(r) \ll 1$, если заряд находится внутри заполненной оболочки. Если же расстояние r достаточно велико, то γ перестает зависеть от r . Это значение γ мы обозначим γ_∞ . Несколько теоретических значений разности $1 - \gamma_\infty$ приведено в табл. 6. Как видно из этих данных, поправка очень велика: прямой эффект, связанный с V_{zz}^0 , увеличивается на один или два порядка.

Существование эффекта Штернхаймера значительно усложняет определение ядерных квадрупольных моментов. Трудность состоит в точном теоретическом определении величины γ . Однако, рассматривая (6.68), можно заметить сходство этого выражения с выражением для магнитного взаимодействия между ядерным и электронным спинами. Действительно, радиальная и угловая зависимости точно такие же, как у членов A и B диполь-дипольного взаимодействия. А так как ядерный и электронный магнитные моменты известны, можно определить среднее значение величины $(3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$, измеряя сверхтонкое взаимодействие. Поскольку при этом заполненные оболочки не используются (для заполненной оболочки сверхтонкое взаимодействие исчезает, так как электронный спин равен нулю), коэффициент Штернхаймера вносит лишь малую поправку. Этот метод применялся в экспериментах с атомными пучками галогенов и явился основой для наиболее надежных экспериментальных определений ядерных квадрупольных моментов.

Глава 7

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС

§ 1. Введение

До сих пор наше внимание было сосредоточено на ядерном магнитном резонансе, хотя многие основные положения применимы и к электронному спиновому резонансу. Мы рассмотрели также некоторые вопросы, относящиеся к электронам, такие, как замораживание орбитального момента количества движения и магнитное взаимодействие ядерного спина с электронным спином. В этой главе рассматриваются некоторые проблемы, специфичные для электронного спинового резонанса¹⁾, которые не возникают в ядерном резонансе.

Вероятно, основное различие между электронным и ядерным магнитным резонансом состоит в том, что такие ядерные свойства, как спин, магнитный момент и квадрупольный момент, с высокой степенью точности можно считать не зависящими от окружения, в то время как для электронных систем, ввиду относительно большого их размера и очень малой энергии возбуждения, свойства сильно зависят от окружения. Один и тот же атом в кристалле и в свободном состоянии может иметь совершенно различные значения момента количества движения, магнитного момента и квадрупольного момента. В ядерном резонансе это приводило бы к тому, что величины γ_n , I и Q приходилось бы заново вычислять для каждого вещества, в котором находится исследуемое ядро.

Поскольку состояние атома в твердом теле или в жидкости сильно отличается от свободного состояния, невозможно предсказать характер или даже существование резонанса на основании данных о электронном моменте количества движения и магнитном моменте атома в свободном состоянии.

Например, атом натрия не обладает орбитальными магнитным и механическим моментами, но имеет спин $1/2$ и соответствующий спиновый магнитный момент. Его магнитные свойства можно изучить методом атомных пучков. В металлическом натрии валентные электроны находятся в зоне проводимости со спаренными спинами. Однако существует слабая электронная

¹⁾ См. литературу в разделе «Электронный спиновый резонанс» библиографии.

спиновая намагниченность, что позволяет наблюдать спиновый резонанс. В хлористом натрии атом натрия отдает свой внешний электрон, который заполняет p -оболочку хлора. В результате спиновая намагниченность равна нулю и электронного спинового резонанса нет. Даже у атомов с ковалентной связью, например у молекулярного водорода, обычно нет чисто спиновой намагниченности, так как электронные пары образуют спиновый синглет. Конечно, есть такие исключения, как молекула кислорода. Как уже отмечалось в связи с химическим сдвигом, обычно орбитальный момент количества движения электронов заморожен и в первом порядке орбитального вклада в резонанс нет.

Таким образом, для большинства диэлектриков резонанс можно наблюдать лишь после какого-либо воздействия, в результате которого спаренность спинов нарушается. Некоторые атомы, такие, как атомы элементов группы железа или редкоземельных элементов, имеют незаполненные внутренние оболочки. Эти атомы даже в ионизованном состоянии обладают электронным спиновым моментом. Так, например, атом меди имеет конфигурацию $(3d)^{10}4s$. Ион Cu^{++} обладает конфигурацией $(3d)^9$, и он парамагнитен. В таком ионном соединении, как $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (сульфат меди), атомы меди парамагнитны, и, следовательно, может наблюдаться резонанс.

Приведем список различных классов веществ и условий, в которых должен наблюдаться резонанс (конечно, в отдельных случаях могут быть исключения из правил):

1. Вещества, содержащие атомы переходных элементов с незаполненными внутренними оболочками, например атомы группы железа или редкоземельных элементов.
2. Обычные металлы, электроны проводимости.
3. Ферромагнетики и ферримагнетики.
4. Дефекты в диэлектриках, которые могут быть электронными ловушками или дырками. Например, F -центр (электрон на месте отсутствующего иона галогена в щелочногалогидном соединении) или доноры и акцепторы в полупроводниках.

Рассмотрение всех этих случаев с единой точки зрения приобретает настолько общий характер, что не может описать каких-либо важных деталей явления. Приближение, имеющее смысл в одном случае, совершенно не применимо в других. Например, если исследуется резонанс на Cu^{++} , то электронная волновая функция в значительной мере известна, так как она мало отличается от соответствующей функции для свободного иона Cu^{++} . Следовательно, можно начать рассмотрение, пользуясь состояниями свободного иона меди. С другой стороны, в случае F -центра эквивалентного «свободного иона» нет. Поэтому нельзя определить состояния «свободного иона».

Мы приведем список наиболее важных типов взаимодействий, а затем рассмотрим несколько примеров, соответствующих различным физическим ситуациям, но включающих основные явления.

Электронный гамильтониан состоит из следующих основных частей:

1. Кинетическая энергия электрона.

2. Потенциальная энергия электрона. Часто ее удобно представлять в виде двух частей — потенциальной энергии «свободного иона» и потенциальной энергии, возникающей за счет кристаллического окружения (так называемого кристаллического потенциала). Такое разделение, конечно, не имеет смысла для F -центра, поскольку в этом случае отсутствует понятие «свободного иона».

3. Спин-орбитальное взаимодействие. Для электрона, движущегося в электрическом поле \mathbf{E} , возникает взаимодействие между спином и орбитальным движением, которой соответствует гамильтониан

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}). \quad (7.1)$$

Часто электрическое поле в атоме имеет радиальное направление и зависит только от r , так что

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{r}{r} E(r).$$

Тогда $\mathbf{E} \times \mathbf{p}$ выражается в виде $(1/r)E(r)\mathbf{r} \times \mathbf{p} = (\hbar/r)E(r)\mathbf{L}$. Это приводит к хорошо известной форме спин-орбитального взаимодействия с константой спин-орбитального взаимодействия λ :

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.2)$$

Для свободных атомов с рассел-саундерсовской связью спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению состояний с данными значениями L и S , классифицируя их в соответствии с полным моментом количества движения $J = L + S$, $L + S - 1, \dots, |L - S|$.

4. Взаимодействие электронного спинового и орбитального магнитных моментов с внешним магнитным полем.

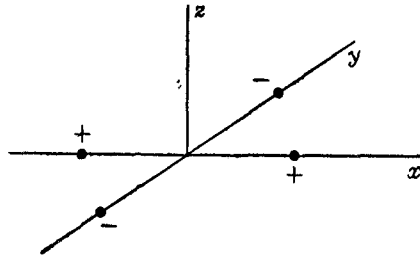
5. Магнитное взаимодействие ядерного спина с электронным спиновым и орбитальными моментами.

6. Взаимодействие ядерного электрического квадрупольного момента с электронным зарядом.

Перейдем теперь к примерам, иллюстрирующим роль некоторых наиболее важных типов взаимодействия. В следующем параграфе рассматриваются кристаллические поля и спин-орбитальное взаимодействие. В § 3 рассматривается взаимодействие с ядерным магнитным моментом.

§ 2. Пример спин-орбитального взаимодействия и кристаллических полей

Рассмотрим атом, помещенный в начале координат, обладающий одним p -электроном, на который действуют четыре одинаковых заряда (два положительных и два отрицательных), расположенных на одинаковом расстоянии от начала координат. Расположение зарядов (фиг. 62) совпадает с тем, которое использовалось при рассмотрении химических сдвигов.



Фиг. 62. Схематическое изображение двух положительных и двух отрицательных зарядов, расположенных на одинаковом расстоянии от начала координат.

Пренебрегая взаимодействием с ядром, получаем следующий гамильтониан для электрона с зарядом q (q отрицательно):

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V_0 + V_1 + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + 2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}, \quad (7.3)$$

где \mathbf{A} — векторный потенциал, соответствующий внешнему магнитному полю \mathbf{H} , V_0 — потенциал «свободного атома», V_1 — потенциал, создаваемый четырьмя зарядами, и $2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ — взаимодействие электронного спинового момента с внешним полем. В выражении для электронного магнитного момента используется магнетон Бора β : Гиромангнитное отношение γ_e и спиновый магнитный момент μ_e связаны с β следующим образом:

$$\mu_e = -\gamma_e \hbar \mathbf{S} = -2\beta \mathbf{S}, \quad (7.4)$$

или

$$\gamma_e \hbar = 2\beta.$$

Знак минус в (7.4) соответствует тому, что спин и магнитный момент направлены в противоположные стороны.

В первом члене выражения (7.3)

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{q^2}{2mc^2} A^2 \quad (7.5)$$

векторный потенциал представим в конкретной форме

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}, \quad (7.6)$$

что дает

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar q}{2mc} \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} + \frac{q^2}{8mc^2} H^2 (x'^2 + y'^2). \quad (7.7)$$

Здесь, как обычно, $\mathbf{L} = (1/i) \mathbf{r} \times \nabla$, а оси x' и y' перпендикулярны направлению поля z' (направление поля z' не совпадает с кристаллической осью z). Член, пропорциональный H^2 , ответствен за обычный диамагнетизм. В случае электронного спинового резонанса им можно пренебречь по сравнению с членом $\mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$. Следовательно, используя тот факт, что $\beta = e\hbar/2mc$, получаем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} + V_0 + V_1 + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + 2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.8)$$

Мы полагаем, что основной вклад в гамильтониан вносят кинетическая энергия и потенциал «свободного атома» V_0 ; остальные члены учтем методом теории возмущений. В нашем примере примем во внимание три вырожденные p -состояния $xf(r)$, $yf(r)$ и $zf(r)$, представляющие собой решения для потенциала V_0 . Мы предположим, что влияние других состояний свободного атома относительно невелико, так что остальные члены гамильтониана можно учесть, рассматривая часть матрицы гамильтониана, включающую только эти три орбитальных состояния.

В лабораторных условиях поля H таковы, что члены $\mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ и $\mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ имеют величину порядка 1 см^{-1} , тогда как V_1 может составлять значительную долю электронвольта (т. е. от 100 до $10\,000 \text{ см}^{-1}$). Константа спин-орбитального взаимодействия может принимать значения в широких пределах. Некоторые типичные значения константы спин-орбитального взаимодействия на один электрон приведены в табл. 7.

Таблица 7
Константа спин-орбитального взаимодействия на один электрон для некоторых атомов

Атом	Константа, см^{-1}
B	10
C	28
F	271
Cl	440
Br	1842

Можно заметить, что в некоторых случаях доминирующим будет V_1 , а в других — спин-орбитальное взаимодействие. Первая ситуация типична для элементов группы железа, вторая — для редкоземельных элементов.

Рассмотрим сначала случай, когда V_1 намного больше, чем λ . Вначале учтем влияние только V_1 . Для расположения, показанного на фиг. 62, V_1 снимает вырождение. В результате получатся уровни энергии, показанные на фиг. 63. Все они дважды вырождены по спину электрона. Волновые функции обозначим $\chi f(r) u_m$

$\chi f(r) u_m$	Фиг. 63. Уровни энергии
$z f(r) u_m$	трех p -состояний в поле за-
$y f(r) u_m$	рядов, показанных
$x f(r) u_m$	на фиг. 62.

и т. д., где u_m — спиновая функция. Если бы спин-орбитальное взаимодействие отсутствовало, то спин квантовался бы независимо от орбитального состояния и u_m были бы обычными собственными функциями S_z , где z' — направление магнитного поля.

Рассмотрим теперь влияние двух остальных членов

$$\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.9)$$

Исследуем матричные элементы этих членов. Они могут быть двух типов: одни относятся к одному и тому же орбитальному состоянию, а другие — к разным. Первые, конечно, наиболее важны, если они не равны нулю, так как орбитальное расщепление достаточно велико. Таким образом, представляют интерес матричные элементы вида

$$\int \chi f(r) u_m^* \beta H_z L_z \chi f(r) u_m' d\tau d\tau_s, \quad (7.10)$$

или

$$\int \chi f(r) u_m^* \lambda L_z S_z \chi f(r) u_m' d\tau d\tau_s, \quad (7.11)$$

где $d\tau$ относится к интегрированию по пространственным координатам и $d\tau_s$ — по спиновым. Оба выражения (7.10) и (7.11) включают интеграл вида

$$\int \chi f(r) L_z \chi f(r) d\tau. \quad (7.12)$$

Вспоминая проведенное выше рассмотрение замораживания орбитального движения, заметим, что интеграл (7.12) обращается в нуль. Следовательно, единственными не исчезающими матричными элементами членов $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ и $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ являются матричные элементы, относящиеся к орбитальным состояниям с разной

энергией. Поэтому в первом порядке эти члены не вносят вклада в энергию.

Мы рассмотрели эту же самую задачу без учета спина и заметили, что так как в состояниях $\chi f(r)$ и т. д. нет результирующего вращения электрона, член $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ в первом порядке обращается в нуль. То же замечание можно сделать и для случая спин-орбитального взаимодействия. Спин связан с состояниями, в которых электрон не имеет преимущественного направления вращения. Поэтому действующее на спин среднее магнитное поле, обусловленное орбитальным движением электрона, обращается в нуль.

При рассмотрении химических сдвигов мы заметили, что член $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ вызывает некоторое орбитальное движение. Следовательно, на спин действует отличное от нуля поле, обусловленное орбитальным движением электрона.

Можно найти точное решение для волновых функций при наличии внешнего поля и вычислить матричные элементы $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, пользуясь этими точными волновыми функциями. Практически для вычисления волновых функций с учетом $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ мы воспользуемся теорией возмущений, оставляя только первый не исчезающий член¹⁾. С учетом этой поправки волновая функция ψ_{xm} имеет вид

$$\psi_{xm} = \chi f(r) u_m + \sum_{m'} \sum_{w=y,z} \frac{\langle w m' | \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} | x m \rangle}{E_x - E_w} w f(r) u_m'. \quad (7.13)$$

Поскольку $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ не зависит от спина, $m = m'$. Записывая взаимодействие $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ в компонентной форме, находим

$$\psi_{xm} = \left[\chi f(r) + \sum_{w=y,z} \sum_{q=x,y,z} \frac{\langle w | L_q | x \rangle}{E_x - E_w} \beta H_q w f(r) \right] u_m. \quad (7.14)$$

Воспользуемся теперь этой функцией для вычисления матричных элементов $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, которые относятся к основному орбитальному состоянию. В действительности имеются матричные элементы, включающие возбужденные состояния; эти состояния во втором порядке теории возмущений примешиваются к основному

¹⁾ Оба члена гамильтониана $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ и $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ не дают вклада в первом порядке теории возмущений. Во втором и более высоких порядках эти члены вносят изменения в волновую функцию. Пользуясь аналогией с вычислением химического сдвига, мы рассматриваем сначала влияние на волновую функцию члена $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$. Может показаться более естественным рассматривать сначала влияние члена $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, который больше. Однако, как мы увидим, вычисленный приближенно конечный результат пропорционален произведению $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ и $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ (результат дает комбинация двух эффектов). С этой точки зрения безразлично, какое взаимодействие ответственно за изменение волновой функции.

состоянию. Однако такие матричные элементы не содержат внешнего поля \mathbf{H} . Пренебрегая ими, находим энергию взаимодействия, зависящую от поля (члены второго порядка по спин-орбитальной связи не дают расщепления для спина $1/2$):

$$\int \psi_{xm}^* \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \psi_{xm} d\tau d\tau_s = \lambda \beta \sum_{w=y, z} \sum_{q, q'=x, y, z} (m' | S_{q'} | m) \times \frac{[(x | L_{q'} | w)(w | L_q | x) + (x | L_q | w)(w | L_{q'} | x)] H_q}{E_x - E_w}. \quad (7.15)$$

При вычислении матричных элементов, относящихся к основному орбитальному состоянию, выражение (7.15) эквивалентно замене взаимодействий $\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$ и $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ эффективным членом гамильтониана

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \sum_{q, q'} S_q H_{q'} \lambda \beta \sum_w = \frac{[(x | L_q | w)(w | L_{q'} | x) + (x | L_{q'} | w)(w | L_q | x)]}{E_x - E_w} = \beta \sum_{q, q'} S_q a_{qq'} H_{q'}. \quad (7.16)$$

Величина $a_{qq'}$ представляет собой тензор второго ранга, так как матричные элементы, составляющие $a_{qq'}$, при повороте системы координат преобразуются как произведение L_q и $L_{q'}$. Из выражения (7.16) следует, что этот тензор симметричный ($a_{qq'} = a_{q'q}$).

В рассматриваемом примере мы можем вычислить матричные элементы с помощью операторов

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{1}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ L_y &= \frac{1}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ L_z &= \frac{1}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Используя эти операторы, находим

$$\begin{aligned} L_x x f(r) &= 0, \\ L_y x f(r) &= \frac{1}{i} z f(r), \\ L_z x f(r) &= -\frac{1}{i} y f(r). \end{aligned} \quad (7.18)$$

Таким образом, матричные элементы оператора L_x обращаются в нуль, а матричные элементы операторов L_y и L_z относятся только к состояниям $z f(r)$ и $y f(r)$ соответственно. Следова-

тельно, сумма содержит вклады только от членов с $q = q'$. Таким образом, оси x , y и z являются главными осями тензора $a_{qq'}$. Используя (7.16) и (7.18), получаем

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = 2\beta \left[\frac{\lambda}{E_x - E_z} S_y H_y + \frac{\lambda}{E_x - E_y} S_z H_z \right]. \quad (7.19)$$

Объединяя этот результат с зеемановским членом $2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$, находим спиновый гамильтониан для основного орбитального состояния

$$\mathcal{H} = \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z), \quad (7.20)$$

где

$$\begin{aligned} g_{xx} &= 2, \\ g_{yy} &= 2 \left(1 - \frac{\lambda}{E_z - E_x} \right), \\ g_{zz} &= 2 \left(1 - \frac{\lambda}{E_y - E_x} \right). \end{aligned} \quad (7.21)$$

Воспользуемся диадным обозначением, которое определяется следующим образом:

$$\mathbf{g} = i g_{xx} \mathbf{i} + j g_{yy} \mathbf{j} + k g_{zz} \mathbf{k}. \quad (7.22)$$

Тогда взаимодействие можно записать в виде

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (7.23)$$

вместо

$$\mathcal{H} = 2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.24)$$

Сравнивая (7.23) и (7.24), замечаем, что совместный эффект спин-орбитальной связи и зеемановской энергии эквивалентен замене реального поля \mathbf{H} эффективным полем

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}}{2} = i H_x \frac{g_{xx}}{2} + j H_y \frac{g_{yy}}{2} + k H_z \frac{g_{zz}}{2}. \quad (7.25)$$

При этом резонанс определяется гамильтонианом

$$\mathcal{H} = 2\beta \mathbf{H}_{\text{эфф}} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.26)$$

Эффективное поле отличается от приложенного поля как по величине, так и по направлению, поскольку g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} , вообще говоря, различны. Если ось z'' новой системы координат выбрать в направлении эффективного поля, то, очевидно, при переходе к этой системе координат выражение (7.26) принимает вид

$$\mathcal{H} = 2\beta H_{\text{эфф}} \cdot S_{z''}, \quad (7.27)$$

где $H_{эфф}$ — абсолютная величина $\mathbf{H}_{эфф}$. Следовательно, резонансная частота ω_0 определяется соотношением

$$\hbar\omega_0 = 2\beta H_{эфф} = \beta \sqrt{H_x^2 g_{xx}^2 + H_y^2 g_{yy}^2 + H_z^2 g_{zz}^2} = \beta H \sqrt{\alpha_1^2 g_{xx}^2 + \alpha_2^2 g_{yy}^2 + \alpha_3^2 g_{zz}^2}, \quad (7.28)$$

где α_1, α_2 и α_3 — косинусы углов между \mathbf{H} и осями x, y и z . Часто (7.28) записывают в виде

$$\hbar\omega_0 = g\beta H, \quad (7.29)$$

где g -фактор определяется выражением

$$g = \sqrt{g_{xx}^2 \alpha_1^2 + g_{yy}^2 \alpha_2^2 + g_{zz}^2 \alpha_3^2}. \quad (7.30)$$

Из соотношений (7.29) и (7.30) видно, что при данной ориентации поля \mathbf{H} расщепление спиновых состояний прямо пропорционально величине поля. Часто употребляют термин «сдвиг g -фактора», который относится к разнице между значением g в данном случае и значением $g=2$ для свободного спина. Поскольку $E_z - E_x$ и $E_y - E_x$ положительны, из (7.21) и (7.30) мы видим, что при положительных λ g -фактор меньше или равен 2, а при отрицательных λ g -фактор больше или равен 2. Положительные λ обычно относятся к атомным оболочкам, заполненным меньше чем наполовину, а отрицательные λ — к оболочкам, заполненным больше чем наполовину. Иногда говорят, что при электронном резонансе λ положительно, а при дырочном — отрицательно. В § 4 мы вернемся к этому вопросу и увидим, что эту простую интерпретацию нужно применять с большой осторожностью.

Величина сдвига g -фактора, очевидно, возрастает с зарядом ядра, как это видно из данных табл. 7. Она зависит также от величины расщепления в кристаллическом поле. Принимая энергию расщепления равной $1,3 \text{ эв}$ ($10\,000 \text{ см}^{-1}$) и λ порядка 100 см^{-1} , находим $2 - g \approx 0,02$, что представляет собой вполне наблюдаемый эффект.

Как было показано, сдвиг g -фактора возникает благодаря интерференции спин-орбитального и орбитального зеемановского взаимодействий. Это аналогично химическому сдвигу, возникающему в результате интерференции взаимодействия ядерного спина с орбитальным движением электронов и орбитального эффекта Зеемана. В обоих случаях можно говорить, что спин (электронный или ядерный) испытывает воздействие двух магнитных полей — внешнего поля и некоторого дополнительного индуцированного поля. Все подобные явления, включающие интерференцию двух взаимодействий, можно рассматривать также

с применением обобщенной формы теории возмущений во втором порядке. Действительно, в этом и состоит метод Рэмси вывода формулы химического сдвига. Мы проиллюстрируем этот метод при расчете сдвига g -фактора.

С общей точки зрения проблема рассматривается в приложении Г, где показано, что вместо возмущения к гамильтониану можно добавить эффективно член $\mathcal{H}_{нов}$, обладающий матричными элементами между состояниями $|0\rangle$ и $|0'\rangle$. В данном примере эти элементы имеют одинаковую орбитальную часть $\chi f(r)$ и могут иметь разные спиновые функции.

Выбирая возмущение в виде

$$\mathcal{H}_{возм} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}, \quad (7.31)$$

находим матричные элементы $\langle 0 | \mathcal{H}_{нов} | 0' \rangle$ между состояниями $|0\rangle$ и $|0'\rangle$, следуя приложению Г:

$$\langle 0 | \mathcal{H}_{нов} | 0' \rangle = \sum_n \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_{возм} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{возм} | 0' \rangle}{E_0 - E_n}. \quad (7.32)$$

Пользуясь (7.31), получаем

$$\begin{aligned} \langle 0 | \mathcal{H}_{нов} | 0' \rangle = \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n \rangle \langle n | \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} | 0' \rangle}{E_0 - E_n} + \right. \\ \left. + \frac{\langle 0 | \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} | n \rangle \langle n | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | 0' \rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0 | \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} | n \rangle \langle n | \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} | 0' \rangle}{E_0 - E_n} + \right. \\ \left. + \frac{\langle 0 | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | n \rangle \langle n | \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | 0' \rangle}{E_0 - E_n} \right\}. \quad (7.33) \end{aligned}$$

Первые два члена в правой части, которые дают сдвиг g -фактора, мы уже вычислили. Последние два члена сдвигают оба спиновых состояния на одну и ту же величину. Следовательно, они не вызывают расщепления дважды вырожденного основного состояния и не дают вклада в сдвиг g -фактора. (Однако если спин больше $1/2$, то эти члены могут привести к расщеплению основного спинового состояния даже при $\mathbf{H}=0$.) Существование только двух последних членов соответствовало бы тому, что каждое возмущение присутствовало бы само по себе и не интерферировало с другим. Эти члены не появились выше при вычислении g -сдвига, так как мы рассматривали влияние одного члена возмущения ($\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$) на другой ($\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$). Этот подход можно распространить для нахождения всех членов в (7.33), однако прямое применение формулы (7.32) дает систематический метод вычисления. С другой стороны, физические основы первого подхода более очевидны.

В примере, который мы до сих пор рассматривали, принималось, что потенциал кристаллического поля V_1 намного больше

константы спин-орбитального взаимодействия. В результате орбитальное движение было в значительной мере заморожено и значение g -фактора оказалось близким к 2, т. е. к значению для свободного спина. Такая ситуация осуществляется в атомах группы железа, а также для многих электронных и дырочных центров. Теперь обратимся к противоположному случаю сильной спин-орбитальной связи и относительно слабых кристаллических полей, который характерен для редкоземельных атомов.

Если преобладает спин-орбитальное взаимодействие, то атом в первом приближении можно рассматривать как свободный. В самом деле, гамильтониан

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V_0 + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} + 2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + V_1 \quad (7.34)$$

за исключением члена V_1 совпадает с гамильтонианом свободного атома. В качестве первого приближения рассмотрим влияние одного члена $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. При этом будем учитывать только состояния, образованные из спиновых функций и трех p -орбит $x f(r)$, $y f(r)$ и $z f(r)$. Полный момент количества движения \mathbf{J} равен сумме орбитального \mathbf{L} и спинного \mathbf{S} моментов:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (7.35)$$

Возводя \mathbf{J} в квадрат, находим

$$\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{\lambda}{2} [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2], \quad (7.36)$$

причем собственные значения

$$E_{so} = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (7.37)$$

Так как здесь фигурируют состояния, характеризуемые орбитальным квантовым числом L и спиновым квантовым числом S , возможными значениями J будут $L+S$, $L+S-1$, ..., $|L-S|$. В данном случае $L=1$, $S=1/2$, так что $J=3/2$ или $1/2$. Очевидно, состояния с $J=3/2$ и $J=1/2$ отделены друг от друга энергетическим интервалом

$$\Delta E = \frac{3}{2} \lambda. \quad (7.38)$$

(В общем случае состояние J лежит выше состояния $J-1$ на λJ .) Для положительных значений λ уровни энергии показаны на фиг. 64.

Рассмотрим теперь влияние члена V_1 . Здесь удобно записать этот член в специальной форме. Считая, что потенциал возни-

кает благодаря внешним по отношению к атому зарядам, V_1 в области атома можно представить в виде

$$V_1 = \sum_{l,m} C_{l,m} r^l Y_{l,m}, \quad (7.39)$$

где $Y_{l,m}$ — сферические функции, а $C_{l,m}$ — постоянные коэффициенты. Если потенциал образован зарядами, показанными на фиг. 62, он обращается в нуль на оси z и меняет знак при замене x на y , а y на $-x$ (вращение системы координат). При фиксированном расстоянии от начала координат он максимален на

Фиг. 64. Уровни энергии для $L=1$, $S=1/2$, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.		$J = \frac{3}{2}$
		$J = \frac{1}{2}$

оси x и имеет минимум на оси y . Отсюда видно, что наименьшее значение l в разложении (7.39) равно 2. Из пяти функций с $l=2$, xy , xz , yz , $3z^2-r^2$, x^2-y^2 , существенна только последняя. Следовательно, пренебрегая членами с $l>2$, приближенно имеем

$$V_1 = A(x^2 - y^2), \quad (7.40)$$

где A — константа. (Ниже мы увидим, что высшие члены не нужны при точном рассмотрении.) Рассмотрим теперь влияние V_1 на состояния, представленные на фиг. 64. Нужно учитывать два типа матричных элементов: матричные элементы с одним и тем же J , такие как $(JM_J|V_1|JM_J')$, и матричные элементы, относящиеся к состояниям с разными J . Первые имеют более важное значение, так как они связывают вырожденные состояния. Вычислим матричные элементы, относящиеся к состояниям с данным J , с помощью теоремы Вигнера—Эккарта, поскольку по отношению к операторам L_x , L_y и L_z (и, следовательно, по отношению к операторам J_x , J_y и J_z) V_1 представляет собой линейную комбинацию операторов T_{2M} . Это означает, что коммутационные соотношения для V_1 с J_x , $J_x \pm iJ_y$ такие же, как для линейной комбинации T_{2M} . (В действительности V_1 пропорционально $T_{22} + T_{2-2}$.) Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} (JM_J|V_1|JM_J') &= A(JM_J|x^2 - y^2|JM_J') = \\ &= C_J(JM_J|J_x^2 - J_y^2|JM_J'). \end{aligned} \quad (7.41)$$

Это эквивалентно замене V_1 оператором

$$\mathcal{H}_1 = C_J(J_x^2 - J_y^2), \quad (7.42)$$

если вычисляются только диагональные по J матричные элементы.

В качестве альтернативы возможен потенциал V_1 вида $B(3z^2 - r^2)$, для которого эквивалентный оператор имеет вид

$$\mathcal{H}_1 = C'_J(3J_z^2 - J^2). \quad (7.43)$$

Этот случай, так называемый случай «аксиального поля», встречается довольно часто. Ниже описано вычисление C_J и C'_J .

Учтем теперь влияние членов с магнитным полем. Рассмотрим опять только диагональные по J матричные элементы. Они имеют следующий вид:

$$(JM_J | \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L} + 2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} | JM_J) = \beta \mathbf{H} \cdot (JM_J | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | JM_J). \quad (7.44)$$

Поскольку эти операторы представляют собой линейные комбинации операторов T_{1M} , можно применить теорему Вигнера—Эккарта для вычисления матричных элементов. Следовательно, можно написать

$$(JM_J | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | JM_J) = g_J (JM_J | \mathbf{J} | JM_J), \quad (7.45)$$

где g_J — величина, постоянная для данного J независимо от M_J и M'_J . Эти матричные элементы уже встречались нам при рассмотрении эффекта Зеемана для свободных атомов. Таким образом, величина g_J представляет собой известный g -фактор Ланде:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (7.46)$$

Из соотношения (7.45) видно, что два члена с магнитным полем можно заменить (если матричные элементы диагональны по J) членом \mathcal{H}_Z вида

$$\mathcal{H}_Z = g_J \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}. \quad (7.47)$$

Объединяя выражения (7.42) и (7.47) с (7.36), получаем эффективный спин-гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$, описывающий данную задачу для состояний с фиксированным J :

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = C_J(J_x^2 - J_y^2) + g_J \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}; \quad (7.48)$$

в случае аксиального поля

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = C'_J(3J_z^2 - J^2) + g_J \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}. \quad (7.49)$$

Два члена взаимодействия в правой части (7.48) и (7.49) снимают $(2J+1)$ -кратное вырождение уровня с данным J . Дальнейший расчет формально эквивалентен решению задачи для ядра, обладающего квадрупольным моментом, на которое дей-

ствуют неоднородное электрическое поле и постоянное магнитное поле. Мы не будем здесь приводить деталей этого расчета.

Пока не определены еще величины C_J и C'_J ; проиллюстрируем вычисление этих коэффициентов на примере C'_J .

Согласно (7.43), имеем

$$B(JM_J | 3z^2 - r^2 | JM_J) = C'_J(JM_J | 3J_z^2 - J^2 | JM_J). \quad (7.50)$$

Выбирая $M_J = M'_J = J$, получаем

$$B(JJ | 3z^2 - r^2 | JJ) = C'_J[3J^2 - J(J+1)], \quad (7.51)$$

$$C'_J = \frac{B}{J(2J-1)}(JJ | 3z^2 - r^2 | JJ). \quad (7.52)$$

При $J = 1/2$ все матричные элементы $3J_z^2 - J^2$ обращаются в нуль (аналогия с тем фактом, что квадрупольное взаимодействие не может снять вырождение уровня со спином $1/2$). При $J = 3/2$ имеем

$$(JJ) = \frac{x+iy}{\sqrt{2}} f(r) u_{1/2}, \quad (7.53)$$

где $u_{1/2}$ — спиновая функция с $S_z = +1/2$. Отсюда находим

$$C'_{3/2} = \frac{B}{3} \int \frac{x^2+y^2}{2} f^2(r) (3z^2 - r^2) d\tau. \quad (7.54a)$$

Пользуясь сферическими координатами, можно вычислить угловую часть интеграла. В результате получим

$$C'_{3/2} = -\frac{2B}{15} \bar{r}^2, \quad (7.54b)$$

где \bar{r}^2 — среднее значение r^2 в p -состоянии.

Спин-гамильтонианы (7.48) и (7.49) не включают матричные элементы, соединяющие состояния с $J = 3/2$ и с $J = 1/2$. Чтобы учесть такие эффекты, нужно по-другому использовать теорему Вигнера—Эккарта. Рассмотрим все матричные элементы V_1 между состояниями с данным $L = 1$, т. е. только такие, как $(LM_L | V_1 | LM'_L)$. Из коммутационных соотношений L_x , L_y и L_z с V_1 следует опять, что V_1 представляет собой линейную комбинацию компонент T_{2M} . Следовательно, все матричные элементы имеют вид

$$\begin{aligned} A(LM_L | x^2 - y^2 | LM'_L) &= C_L(LM_L | L_x^2 - L_y^2 | LM'_L), \\ B(LM_L | 3z^2 - r^2 | LM'_L) &= C'_L(LM_L | 3L_z^2 - L^2 | LM'_L). \end{aligned} \quad (7.55)$$

Другими словами, V_1 можно заменить гамильтонианом \mathcal{H}_1 вида

$$\mathcal{H}_1 = C_L(L_x^2 - L_y^2), \quad (7.56)$$

или

$$\mathcal{H}_1 = C'_L(3L_z^2 - L^2).$$

Таким образом, эффективный гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$, имеющий все матричные элементы, относящиеся к трем p -состояниям $xf(r)$, $yf(r)$ и $zf(r)$, имеет следующий вид:

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + C_L (L_x^2 - L_y^2) + \beta \mathbf{H} \cdot (2\mathbf{S} + \mathbf{L}), \quad (7.57)$$

или

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + C'_L (3L_z^2 - L^2) + \beta \mathbf{H} \cdot (2\mathbf{S} + \mathbf{L}).$$

Для диагональных по J матричных элементов выражения (7.57) сводятся к (7.48) или (7.49).

В отсутствие магнитного поля уровни энергии гамильтониана (7.57) будут по крайней мере дважды вырождены в соответствии с упомянутой в гл. 6, § 5 теоремой Крамерса, так как в данном случае $L=1$, $S=1/2$.

Интересно отметить, что соотношение (7.45)

$$(JM_J | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | JM_J) = g_J (JM_J | \mathbf{J} | JM_J),$$

полученное с помощью теоремы Вигнера—Эккарта, совершенно аналогично соотношению между ядерным магнитным моментом μ и спином \mathbf{I}

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{I}, \quad (7.58)$$

которое в более точной формулировке имеет вид

$$(IM | \mu | IM') = \gamma \hbar (IM | \mathbf{I} | IM'). \quad (7.59)$$

В выражении для потенциала, соответствующего расположению зарядов, показанному на фиг. 62, был оставлен только один член разложения с $l=2$. Можно предполагать, что необходимо также учесть члены с $l=4$, 6 и т. д. (Нечетные l в данном случае не дают вклада, так как при инверсии расположение зарядов не меняется.) Если бы был учтен, например, член с $l=4$, то необходимо было бы вычислить матричный элемент вида

$$(LM_L | r^l Y_{lm} | LM_L'), \quad (7.60)$$

где $l=4$. Однако по отношению к L_x , L_y и L_z функции $r^l Y_{lm}$ являются компонентами T_{lm} . Следовательно, для их определения можно воспользоваться теоремой Вигнера—Эккарта. Интеграл, соответствующий такому матричному элементу, существенно зависит от момента количества движения (посредством коэффициентов Клебша—Гордана) и обращается в нуль, когда L и l не связаны с моментом количества движения L по правилу треугольника. В случае когда $L=1$, $l=4$, величины L и l связаны с моментом количества движения, равным 5, 4 или 3. Поэтому интеграл (7.60) равен нулю. В самом деле, при $L=1$ толь-

ко компоненты с $l=2$ дают неисчезающие матричные элементы. Следовательно, члены с $l=4$, 6 и т. д. в разложении потенциала можно отбросить.

§ 3. Сверхтонкая структура

До сих пор мы не учитывали магнитное взаимодействие электрона с ближайшими ядрами. Основная форма взаимодействия, которая рассматривается в гл. 4, имеет один вид в s -состоянии электрона и другой во всех остальных состояниях. В s -состоянии

$$\mathcal{H}_{Isr} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}). \quad (7.61)$$

Во всех остальных состояниях

$$\mathcal{H}_{Isr} = \frac{\gamma_e \gamma_n \hbar^2}{r^3} \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right]. \quad (7.62)$$

Влияние сверхтонкого взаимодействия можно проиллюстрировать на примере предыдущего параграфа, когда орбитальное движение было заморожено (что соответствует случаю, когда потенциал кристаллического поля V_1 много больше константы спин-орбитального взаимодействия λ). В этом случае гамильтониан содержит матричные элементы сверхтонкого взаимодействия относительно состояний, соответствующих одной и той же орбитальной энергии электрона, и матричные элементы между состояниями с различной энергией, такими, как $xf(r)$ и $yf(r)$. Последними матричными элементами в дальнейшем мы будем пренебрегать. Таким образом, рассмотрим только матричные элементы вида

$$(xm_S m_I | \mathcal{H}_{Isr} | xm'_S m'_I) = \int \Psi_{m_I}^* u_{m_S}^* xf(r) \mathcal{H}_{Isr} \Psi_{m'_I} u_{m'_S} xf(r) d\tau d\tau_S d\tau_I, \quad (7.63)$$

где m_S и m_I — собственные значения S_z и I_z , Ψ_{m_I} и u_{m_S} — ядерные и электронные спиновые функции, а $d\tau$ и $d\tau_S$ обозначают интегрирование по электронным пространственным и суммирование по спиновым переменным соответственно, а $d\tau_I$ — суммирование по ядерной спиновой переменной. Как обычно, вопрос о квантовании ядерного и электронного спинов решим несколько ниже, поскольку квантовые состояния зависят и от других частей гамильтониана. Поэтому опустим ядерные и электронные спиновые функции и суммирование по спиновым состояниям и

вычислим пока интеграл $\int x f(r) \mathcal{H}_{ISr} x f(r) d\tau$. При этом ядерные и электронные спиновые координаты остаются операторами. Введем обозначение

$$\mathcal{H}_{IS} = \int x f(r) \mathcal{H}_{ISr} x f(r) d\tau. \quad (7.64)$$

Подставляя сюда (7.62), получаем

$$\mathcal{H}_{IS} = \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \int \frac{1}{r^3} \left[3 \left(\frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}}{r^2} \right) (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right] x^2 f^2(r) d\tau. \quad (7.65)$$

Такие члены, как $I_x x S_y y$, не вносят вклада, поскольку в этом случае подынтегральная функция нечетна по x и y . Остальные члены представим в виде произведения угловых и радиального интегралов. В результате получим

$$\mathcal{H}_{IS} = \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \frac{2}{5} [3 I_x S_x - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}], \quad (7.66)$$

где, как обычно, $\overline{(1/r^3)}$ — среднее значение $1/r^3$ в состоянии $x f(r)$.

Если вместо p -состояния имеется s -состояние или в более общем случае волновая функция ψ содержит некоторую примесь s -состояния, то нужно вычислять \mathcal{H}_{IS} , возникающее за счет контактного взаимодействия (7.61). В этом случае имеем

$$\mathcal{H}_{IS} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}_{ISr} \psi(\mathbf{r}) d\tau = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 |\psi(0)|^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.67)$$

В наиболее общем случае, конечно, взаимодействие представляет собой сумму взаимодействий (7.61) и (7.62):

$$\mathcal{H}_{IS} = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \left\{ \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) + \frac{\gamma_e \gamma_n}{r^3} \hbar^2 \left[3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right] \right\} d\tau. \quad (7.68)$$

Это выражение линейно по спиновым переменным $I_x, I_y, I_z, S_x, S_y, S_z$ и имеет общий вид

$$\mathcal{H}_{IS} = \sum_{\alpha, \alpha' = x, y, z} A_{\alpha\alpha'} S_{\alpha} I_{\alpha'}. \quad (7.69)$$

Коэффициенты A симметричны (т. е. $A_{\alpha\alpha'} = A_{\alpha'\alpha}$). Следовательно, всегда можно найти систему координат, совпадающую с главными осями тензора $A_{\alpha\alpha'}$, в которой он диагонален. Обозначая эти диагональные коэффициенты A_{α} , получаем для сверхтонкого взаимодействия выражение

$$\mathcal{H}_{IS} = A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}, \quad (7.70)$$

где тензор \mathbf{A} определяется следующим образом:

$$\mathbf{A} = i A_x \mathbf{i} + j A_y \mathbf{j} + k A_z \mathbf{k}. \quad (7.71)$$

Если бы орбитальное движение не было заморожено, то необходимо было бы включить взаимодействие ядерного момента с магнитным полем, возникающим благодаря орбитальному движению электрона. Нужно было бы также выбрать другой набор базисных электронных состояний, чтобы получить «спиновый» гамильтониан, например состояний, являющихся собственными функциями J^2 .

Для случая, когда орбитальное движение заморожено, общий для ядра и электрона спин-гамильтониан мы получим, объединяя (7.70) и (7.23):

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - \gamma_n \hbar \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.72)$$

(Если ядро обладает квадрупольным взаимодействием, то необходимо добавить член \mathcal{H}_Q).

Посмотрим на простом примере, какие эффекты описываются спин-гамильтонианом (7.72). Заметим, что нет никаких оснований для того, чтобы главные оси тензоров \mathbf{g} и \mathbf{A} совпадали, хотя в некоторых простых случаях это имеет место. (В ряде проведенных экспериментов они не совпадали.) Предположим, что в данном случае они совпадают. Кроме того, будем считать, что поле \mathbf{H} направлено вдоль одной из главных осей, например вдоль оси z . Тогда

$$\mathcal{H} = \beta H g_{zz} S_z - \gamma_n \hbar H I_z + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z. \quad (7.73)$$

Не делая приближений, нельзя найти решение задачи с этим гамильтонианом в замкнутой форме. Предположим, что электронная зеемановская энергия спина $\beta H g_{zz}$ много больше энергии сверхтонкой связи A_x, A_y и A_z . Это предположение хорошо выполняется, когда магнитное поле достаточно велико ($2\beta H = 10^{10}$ гц при $H = 3300$ гс, тогда как A имеет величину порядка 10^9 гц или меньше). Если электронное зеемановское взаимодействие достаточно велико, то с достаточной степенью точности можно считать, что \mathcal{H} коммутирует с S_z . В качестве собственных функций задачи выберем собственные функции оператора S_z с собственным значением m_s . Члены $A_x I_x S_x$ и $A_y I_y S_y$ не имеют диагональных по m_s матричных элементов. В первом приближении их можно опустить. С другой стороны, член $A_z I_z S_z$ диагонален по m_s и, следовательно, его нужно оставить. В этом приближении гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \beta g_{zz} H S_z - \gamma_n \hbar H I_z + A_z I_z S_z. \quad (7.74)$$

Мы видим, что I_z коммутирует с гамильтонианом (7.74). Поэтому в качестве базисных функций возьмем собственные функции оператора I_z с собственными значениями m_I . Тогда в первом порядке энергии определяется выражением

$$E = \beta g_{zz} H m_S - \gamma_n \hbar H m_I + A_z m_S m_I. \quad (7.75)$$

Поскольку операторы I^2 , S^2 , I_z и S_z коммутируют с гамильтонианом (7.74), в качестве собственных функций можно взять произведение ядерной и электронной спиновых функций

$$\psi_{m_I m_S} = \varphi_{I m_I} u_{S m_S}. \quad (7.76)$$

Вынужденные переходы под действием переменного поля можно найти, вычисляя матричные элементы оператора

$$\mathcal{H}_m(t) = (\gamma_e \hbar S_x - \gamma_n \hbar I_x) H_x \cos \omega t \quad (7.77)$$

между состояниями, определенными посредством (7.76). Таким образом, найдем, что часть оператора $\mathcal{H}_m(t)$, включающая S_x , дает переходы между состояниями с $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$, а часть, включающая I_x , — переходы, для которых $\Delta m_S = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$. Можно считать их относящимися соответственно к электронному и к ядерному резонансам. Переходы разрешены только в том случае, если ω удовлетворяет закону сохранения энергии. Поэтому, используя (7.75) и правила отбора, получаем для электронного резонанса

$$\omega_e = \frac{g_{zz} \beta H_0 + A_z m_I}{\hbar} \quad (7.78)$$

и для ядерного резонанса

$$\omega_n = \gamma_n H_0 + \frac{A_z m_S}{\hbar}. \quad (7.79)$$

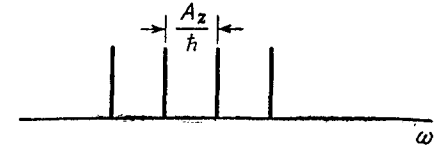
Как мы видим, влияние сверхтонкого взаимодействия на электронный резонанс эквивалентно добавлению внешнего поля, пропорционального z -компоненте ядерного спина. Так как ориентация ядра квантуется, линия электронного резонанса расщепляется на $2I+1$ (эквидистантных) линий. Если ядро не имеет преимущественной ориентации, то линии, соответствующие переходам при разных значениях m_I , равновероятны и картина резонанса имеет вид, показанный на фиг. 65.

В ядерном резонансе должны наблюдаться линии на частотах, которые даются выражением (7.79). Чтобы интерпретировать это выражение, необходимо знать, что больше — зеемановская энергия ядра $\gamma_n \hbar H_0$ или энергия сверхтонкого взаимодействия $A_z m_S$, так как выражение (7.79) для частоты может иметь

как положительный, так и отрицательный знак. Если зеемановская энергия больше, чем $A_z m_S$ (фиг. 66), то резонансная линия расщепляется на $2S+1$ линий, отстоящих друг от друга на расстоянии A_z/\hbar с центром на частоте $\gamma_n H_0$.

Фиг. 65. Расположение линий электронного резонансного поглощения в случае ядра со спином $3/2$.

В первом приближении линии расположены эквидистантно.



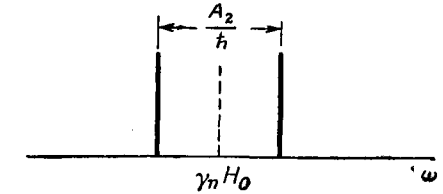
Если зеемановская энергия меньше, чем $A_z m_S$, то, поскольку имеются два значения m_S (m_S и $-m_S$), возникают две линии на частотах

$$\omega = \frac{A_z |m_S|}{\hbar} \pm \gamma_n H_0. \quad (7.80)$$

В случае электронного спина $1/2$ результат показан на фиг. 67.

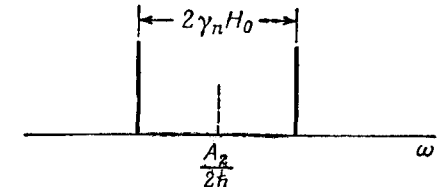
Из фиг. 65—67 видно, что с помощью электронного резонанса можно определить тензор сверхтонкого взаимодействия и спин

Фиг. 66. Спектр ядерного резонанса для случая, когда ядерная зеемановская энергия больше, чем $A_z m_S$, в предположении, что спин электрона равен $1/2$.



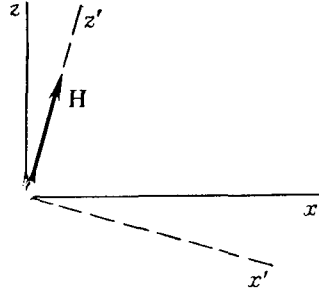
ядра, но нельзя измерить магнитный момент ядра. Однако, используя совместно электронный резонанс и ядерный резонанс, можно найти также магнитный момент ядра. Последнее особенно важно при изучении центров окраски, так как этим способом

Фиг. 67. Спектр ядерного резонанса для случая, когда сверхтонкое взаимодействие больше ядерной зеемановской энергии, в предположении, что спин электрона равен $1/2$.



можно определить сорт ядра, приводящего к сверхтонкому расщеплению, поскольку ядерные гиромангнитные отношения известны из других экспериментов. С другой стороны, с помощью ядерного резонанса можно измерить спин электронной системы.

До сих пор наше рассмотрение было ограничено случаем, когда постоянное поле направлено вдоль одной из главных осей g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия. Новые эффекты возникают, когда поле имеет другое направление. В этом случае ось квантования ядерного спина не совпадает с осью квантования электронного спина и зависит от того, как направлен электронный спин — параллельно или антипараллельно полю. Для простоты примем, что g -фактор электрона изотропен.



Фиг. 68. Ориентация главных осей x, z тензора сверхтонкого взаимодействия A относительно направления постоянного поля z' .

Примем также, что поле направлено вдоль оси z' , лежащей в плоскости x, z , где x, y, z — главные оси сверхтонкого взаимодействия. Направление осей показано на фиг. 68.

В этом случае гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = 2\beta H_z S_z - \gamma_n \hbar H_z I_z + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z. \quad (7.81)$$

Будем считать по-прежнему, что $2\beta H_0 \gg A_x, A_y, A_z$, так что в хорошем приближении гамильтониан коммутирует с S_z . Попробуем теперь определить часть гамильтониана, которая диагональна в представлении, диагонализующем S_z . Для этого найдем выражения для спиновых компонент I_x, I_y, I_z и S_x, S_y, S_z в системе координат, связанной с главными осями. (На самом деле достаточно выразить S_x, S_y и S_z через $S_{x'}, S_{y'}$ и $S_{z'}$, однако преобразование ядерных компонент позволяет более наглядно показать, что направление квантования спина ядра не параллельно направлению квантования электронного спина.) Замечая, что $y = y'$, имеем

$$\begin{aligned} S_x &= S_{x'} \cos \theta + S_{z'} \sin \theta, \\ S_y &= S_{y'}, \\ S_z &= S_{z'} \cos \theta - S_{x'} \sin \theta, \\ I_x &= I_{x'} \cos \theta + I_{z'} \sin \theta, \\ I_y &= I_{y'}, \\ I_z &= I_{z'} \cos \theta - I_{x'} \sin \theta. \end{aligned} \quad (7.82)$$

Подставляя эти выражения в (7.81), находим

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= 2\beta H_0 S_{z'} - \gamma_n \hbar H_0 I_{z'} + I_{x'} S_{x'} (A_x \cos^2 \theta + A_z \sin^2 \theta) + \\ &+ I_{y'} S_{y'} A_y + I_{z'} S_{z'} (A_x \sin^2 \theta + A_z \cos^2 \theta) + \\ &+ (I_{x'} S_{z'} + I_{z'} S_{x'}) (A_x - A_z) \sin \theta \cos \theta. \end{aligned} \quad (7.83)$$

В первом порядке члены сверхтонкого взаимодействия, включающие $S_{x'}$ или $S_{y'}$, не имеют диагональных элементов в представлении, диагонализующем $S_{z'}$, и, следовательно, их можно опустить. Во втором порядке они дают вклад в сдвиги энергии порядка $A^2/2\beta H_0$, где A^2 — средний квадрат величины матричных элементов A_x, A_y или A_z , а $2\beta H_0$ — расстояние между электронными уровнями энергии, отвечающими разным ориентациям электронного спина в постоянном поле. Отбрасывая все члены с $S_{x'}$ и $S_{y'}$, получаем сокращенный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{\text{сокр}} = 2\beta H_0 S_{z'} - \gamma_n \hbar H_0 I_{z'} + [I_{z'} (A_x \sin^2 \theta + A_z \cos^2 \theta) + I_{x'} (A_x - A_z) \sin \theta \cos \theta] S_{z'}. \quad (7.84)$$

Очевидно, $S_{z'}$ коммутирует с $\mathcal{H}_{\text{сокр}}$, а $I_{z'}$ не коммутирует. По отношению к ядру $\mathcal{H}_{\text{сокр}}$ соответствует взаимодействию ядерного спина с магнитным полем, компоненты которого $H_{x'}$, $H_{y'}$ и $H_{z'}$ имеют вид

$$\begin{aligned} H_{x'} &= \frac{1}{\gamma_n \hbar} (A_z - A_x) \sin \theta \cos \theta S_{z'}, \\ H_{y'} &= 0, \\ H_{z'} &= H_0 - \left(\frac{A_x \sin^2 \theta + A_z \cos^2 \theta}{\gamma_n \hbar} \right) S_{z'}. \end{aligned} \quad (7.85)$$

Поскольку эти выражения включают $S_{z'}$, эффективное поле зависит от электронного спинового состояния. Обозначая собственные значения оператора $S_{z'}$ через m_S , получаем

$$\begin{aligned} H_{x'}(m_S) &= \frac{1}{\gamma_n \hbar} (A_z - A_x) \sin \theta \cos \theta m_S, \\ H_{y'}(m_S) &= 0, \\ H_{z'}(m_S) &= H_0 - \left(\frac{A_x \sin^2 \theta + A_z \cos^2 \theta}{\gamma_n \hbar} \right) m_S. \end{aligned} \quad (7.86)$$

Следовательно, ядерный спин квантуется в направлении эффективного поля (7.86), а не в направлении постоянного поля. Это направление меняется в зависимости от значения m_S . Таким образом, величина ядерного расщепления $\Delta E_{\text{ядерн}}$ равна

$$\Delta E_{\text{ядерн}} = \gamma_n \hbar H_{\text{эфф}}(m_S), \quad (7.87)$$

где $H_{\text{эфф}}$ — поле (7.86), которое зависит от m_S . Следовательно, полная энергия электрона и ядра равна

$$E = 2\beta H_0 m_S - \gamma_n \hbar H_{\text{эфф}}(m_S) m_I. \quad (7.88)$$

Изменение направления оси квантования ядерного спина при изменении m_S можно рассматривать с другой точки зрения. Благодаря различному направлению оси квантования ядерные функции u_{m_I} различны для разных m_S . Подчеркнем это, введя обозначение $u_{m_I}(m_S)$. Можно установить связь между $2I+1$ функциями $u_{m_I}(m_S+1)$ и $2I+1$ функциями $u_{m_I}(m_S)$ в виде соотношения

$$u_{m_I}(m_S+1) = \sum_{m_I'} a_{m_S m_I m_I'} u_{m_I'}(m_S), \quad (7.89)$$

где $a_{m_S m_I m_I'}$ — постоянные коэффициенты. Это означает, что возможны переходы из состояния m_S, m_I в состояние m_S+1, m_I' , где $m_I' \neq m_I$ (так как, вообще говоря, $a_{m_S m_I m_I'}$ не равны нулю), представляющие собой одновременные переходы ядерного и электронного спинов.

В действительности соотношение (7.89) не отражает изменения ядерной ориентации. Оно просто выражает тот факт, что ядро с данным m_I в поле $H_{\text{эфф}}(m_S)$ при изменении электронной ориентации переходит в смешанное состояние с различными m_I (так как его пространственная ориентация фиксирована в момент электронного перехода), причем m_I' относятся уже к другому направлению квантования.

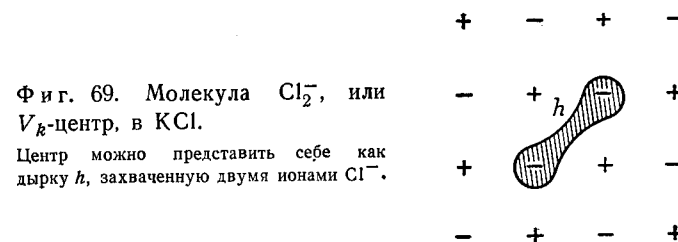
§ 4. V_k -центры

Особенно интересный пример применения идей предыдущих параграфов представляет собой открытие и идентификация так называемых V_k -центров Кенцигом и Кастнером [33]. Детальный анализ соответствующих спектров позволит нам более полно рассмотреть сдвиг g -фактора, включая влияние наличия нескольких электронов и более чем одного силового центра.

За первой работой по электронному спиновому резонансу Кенцига и Кастнера последовал ряд красивых экспериментов Делбека, Смоллера и Юстера [34], которые сочетали оптические методы с электронным резонансом, чтобы найти 1) оптическое поглощение, соответствующее V_k -центру, и 2) энергетический спектр возбужденных состояний. Полный обзор всех работ по V_k -центрам увел бы нас слишком далеко от цели этой книги.

Остановимся лишь на методе отождествления центров и на некоторых особенностях сдвига g -фактора, которые не наблюдаются для «одноатомных» одноэлектронных центров.

Удобнее начать рассмотрение этих вопросов, заранее зная физическую природу явления. V_k -центры образуются при рентгеновском облучении кристаллов щелочногалогидных соединений при температуре жидкого азота. При этом из отрицательного иона галогена выбивается электрон и его электронная конфигурация с замкнутой оболочкой превращается в конфигурацию, в которой в p -оболочке не хватает одного электрона. Выбитые



Фиг. 69. Молекула Cl_2^- , или V_k -центр, в KCl .

Центр можно представить себе как дырку h , захваченную двумя ионами Cl^- .

электроны могут иметь самую различную судьбу. Мы примем лишь, что не все они рекомбинируют с нейтральными атомами галогена.

Рассмотрим в качестве примера хлор. Нейтральный атом хлора неустойчив, и он образует с соседним ионом Cl^- комплекс, который удобно назвать молекулой Cl_2^- . Ось $\text{Cl}-\text{Cl}$ занимает положение $[110]$ или эквивалентное для данного кристалла, как показано на фиг. 69.

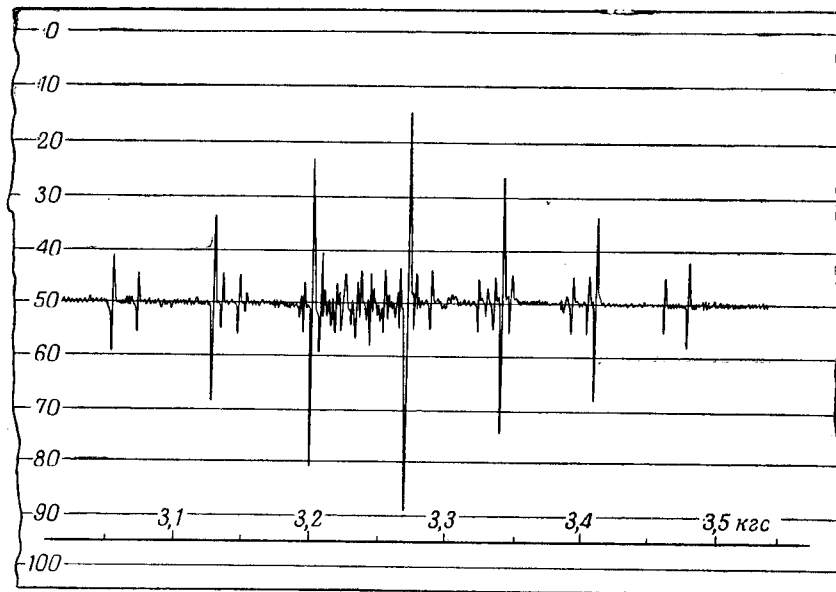
Электронная структура оказывается очень сходной со структурой, рассмотренной в § 2, где имелся p -электрон с замороженным орбитальным моментом. Электрон с неспаренным спином находится на орбите, ось которой параллельна направлению связи в молекуле Cl_2^- . Влияние возбужденных состояний приводит к сдвигу g -фактора, который меняется при изменении ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей, а взаимодействие неспаренного спина с ядерными моментами двух атомов хлора дает сверхтонкое расщепление.

Как было замечено выше, эти центры были обнаружены впервые с помощью электронного спинового резонанса. Наблюдаемая картина для случая, когда постоянное магнитное поле приложено в направлении $[100]$ кристалла, показана на фиг. 70.

На первый взгляд спектр кажется слишком сложным, чтобы его можно было объяснить, но, к счастью, в качестве отправного пункта могут служить семь линий особенно большой

интенсивности. Они разделены одинаковыми промежутками и их интенсивности относятся как 1:2:3:4:3:2:1. Эти линии можно объяснить взаимодействием неспаренного электронного спина с магнитными моментами двух ядер хлора.

Рассмотрим подробнее это предположение. Существуют два изотопа хлора Cl^{35} и Cl^{37} . В природном хлоре содержится



Фиг. 70. Спектр резонанса V_k -центров в KCl для случая постоянного поля, направленного вдоль кристаллографической оси [100] (спектр любезно предоставлен Кастнером и Кенцигом).

75% Cl^{35} и 25% Cl^{37} . Оба имеют спин $3/2$, но их магнитные моменты несколько отличаются друг от друга ($\gamma_{37}/\gamma_{35}=0,83$). Как мы покажем ниже, семь выделенных линий возникают от пар ядер Cl^{35} . Примем, что поле H_0 приложено вдоль главной оси молекулы Cl_2^- , которую назовем осью z . Легко обобщить рассмотрение предыдущего параграфа на случай двух ядер и получить условие электронного резонанса в виде

$$\omega = \frac{1}{h} [g_{zz}\beta H_0 + A_z(m_1 + m_2)], \quad (7.90)$$

где m_1 и m_2 — значения квантового числа m для двух ядер хлора. Таким образом, частота зависит только от суммы $m_1 + m_2$. Наибольшее значение $m_1 + m_2$ равно $3/2 + 3/2 = 3$. Следующее по

величине значение равно $1/2 + 3/2 = 2$. То же значение $m_1 + m_2$ получается для $m_1 = 3/2$, $m_2 = 1/2$. Поскольку мы предполагаем, что каждое ядро с одинаковой вероятностью может находиться в состоянии с любым m , интенсивность линии с $m_1 + m_2 = 2$ должна быть вдвое больше интенсивности линии с $m_1 + m_2 = 3$. В табл. 8 указаны возможные комбинации квантовых чисел m_1 и m_2 .

То обстоятельство, что семь основных линий можно объяснить в рамках приведенной схемы, явилось ключом для понимания данного спектра. Принимая эту схему, т. е. считая, что электрон проводит одинаковое время около каждого из двух атомов хлора, следует учесть следующее замечание, относящееся к молекулам Cl_2^- . Ядра этой молекулы могут быть оба Cl^{37} или одно из них может быть Cl^{37} , а другое Cl^{35} . Вероятность встретить атом с ядром Cl^{35} равна $3/4$, а та же вероятность для Cl^{37} равна $1/4$. Следовательно, вероятности появления пар ядер равны

$$\left. \begin{aligned} \text{Cl}^{35}-\text{Cl}^{35} & \quad \frac{3}{4} \times \frac{3}{4} = \frac{9}{16} \\ \text{Cl}^{35}-\text{Cl}^{37} & \quad \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{3}{16} \\ \text{Cl}^{37}-\text{Cl}^{35} & \quad \frac{1}{4} \times \frac{3}{4} = \frac{3}{16} \\ \text{Cl}^{37}-\text{Cl}^{37} & \quad \frac{1}{4} \times \frac{1}{4} = \frac{1}{16} \end{aligned} \right\} \frac{6}{16}$$

Для двух неодинаковых ядер вместо выражения (7.90) получаем

$$\omega = \frac{1}{h} [g_{zz}\beta H_0 + (A_z^{35}m_{35} + A_z^{37}m_{37})]. \quad (7.91)$$

Обозначения здесь очевидны. Как известно, сверхтонкое взаимодействие пропорционально гиромагнитному отношению ядра γ ; поэтому

$$\frac{A_z^{35}}{A_z^{37}} = \frac{\gamma_{35}}{\gamma_{37}}. \quad (7.92)$$

Таким образом, присутствие неодинаковых ядер приводит к тому, что такие комбинации, как $(3/2, 1/2)$ и $(1/2, 3/2)$, не дают одинаковой частоты. Если принять интенсивность линии с $(3/2, 3/2)$ за «единицу», то линии, интенсивность которых в случае одинаковых ядер равна 2, в случае разных ядер расщепляются на две линии с единичной интенсивностью. Точно так же линия с интенсивностью 3 расщепляется на три линии с единичной интенсивностью и т. д. Используя измеренные значения A_z^{35} и соотношение (7.92), можно предсказать положение всех линий. Интенсивность линий в случае пары Cl^{35} и Cl^{37} составляет $6/9$ интенсивности наиболее удаленных линий спектра для

Таблица 8

Комбинации квантовых чисел m_1 и m_2 , приводящие к данному значению суммы $m_1 + m_2$, соответствующие частоты и статистические веса

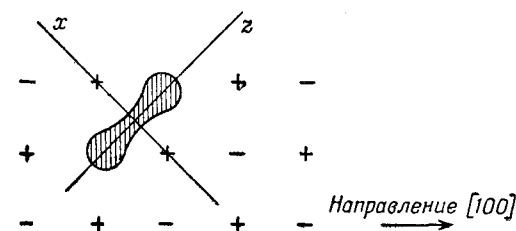
(m_1, m_2)	$A(m_1 + m_2)$	Статистический вес
$(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$3A$	1
$(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$2A$	2
$(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) (-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	$1A$	3
$(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}) (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) (-\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	$0A$	4
$(-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) (\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$	$-1A$	3
$(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}) (-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2})$	$-2A$	2
$(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})$	$-3A$	1

пары ядер Cl^{35} . Кроме того, имеется еще семь линий от пар ядер Cl^{37} , положение которых можно указать и интенсивности которых составляют $1/9$ интенсивностей линий для пар ядер Cl^{35} . Все эти линии были найдены в соответствующих положениях и с соответствующими интенсивностями. Таким путем удалось объяснить много спектров.

Заметим еще одно обстоятельство, важное для идентификации спектров. Сдвиг g -фактора определяет положение центра картины сверхтонкой структуры спектра. Главные оси g -тензора молекулы показаны на фиг. 71. Как видно из фиг. 71, магнитное поле будет параллельно оси y , если оно перпендикулярно плоскости рисунка (приложено в направлении $[001]$). Если бы поле было приложено вдоль направления $[100]$ или $[010]$, то оно составляло бы угол 45° с осью z молекулы на фиг. 71. При любой заданной ориентации магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям имеется, вообще говоря, несколько классов V_h -центров, различающихся углами, которые составляет поле H_0 с главными осями центра. Если H_0 параллельно направлению $[111]$, то существует два класса молекул. Если поле параллельно направлению $[100]$, у $1/3$ центров линия связи

перпендикулярна H_0 , а у $2/3$ связь составляет угол 45° с H_0 . В общем случае существует несколько картин сверхтонкой структуры, центры тяжести которых смещены относительно друг друга благодаря анизотропии g -фактора. Более того, сверхтонкое расщепление само по себе обладает сильной анизотропией, поскольку A_z много больше, чем A_x или A_y (если ось z выбрана в направлении связи). Эта анизотропия возникает

Фиг. 71. Главные оси x, y, z g -тензора для V_h -центра (ось y направлена вверх от плоскости рисунка).



вследствие того, что индивидуальная функция связи каждого атома представляет собой линейную комбинацию s -функции $g(r)$ и p -функции $zf(r)$ ¹⁾.

Тогда, пользуясь (7.66) и (7.67), получаем для сверхтонкого взаимодействия выражение

$$\mathcal{H}_{IS} = \alpha^2 \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \frac{3}{5} 3(I_{1z} + I_{2z}) S_z + \left[(1 - \alpha^2) \frac{4\pi}{3} |g(0)|^2 - \alpha^2 \frac{1}{5} \left(\frac{1}{r^3} \right) \right] \gamma_e \gamma_n \hbar^2 (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) \cdot \mathbf{S}, \quad (7.93)$$

где α^2 — доля p -функции в волновой функции электрона, а $(1/r^3)$ — среднее значение $1/r^3$ в состоянии $zf(r)$. Здесь в отличие от (7.68) введен множитель $1/2$, так как волновая функция относится к двум атомам. (Перенормировкой, связанной с перекрытием атомных функций, мы пренебрегаем.) Два члена в квадратной скобке в (7.93) почти взаимно уничтожаются, что приводит к сильной анизотропии.

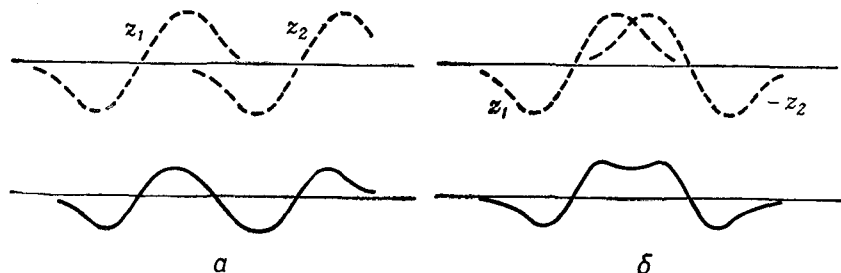
То обстоятельство, что электрон не принадлежит уже одному атому, создает новые трудности при вычислении сдвига g -фактора. В приведенном примере спин-орбитальное взаимодействие представляется в виде $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, пригодном для свободного атома. Орбитальный момент определяется по отношению к началу координат, где находится ядро, так как движение электронного спина относительно заряда ядра приводит к спин-орбитальному

¹⁾ Электронные волновые функции рассматриваются ниже. Заметим только, что функция связи, упоминаемая здесь, является функцией $z_1 + z_2$, которая упоминается ниже.

взаимодействию. Если же имеется несколько ядер, то неясно, какое ядро выбрать в качестве начала координат. Чтобы разрешить эту трудность, вернемся к исходной форме спин-орбитального взаимодействия

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}). \quad (7.94)$$

В этом выражении \mathbf{E} — электрическое поле, в котором движется электрон, а \mathbf{p} — оператор импульса электрона $(\hbar/i) \nabla$. Так как для изолированного атома \mathbf{E} направлено вдоль радиуса-вектора из начала координат, оператор $\mathbf{E} \times \mathbf{p}$ пропорционален оператору



Фиг. 72. Функции $z_1 + z_2$ (a) и $z_1 - z_2$ (б).

Функции $z_1 + z_2$ соответствует более высокая энергия, так как 1) она имеет больше узлов и 2) узел лежит в области электронного потенциала притяжения.

момента количества движения $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Таким образом, обычное выражение $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ следует из (7.94). Поскольку электрическое поле \mathbf{E} имеет наибольшее значение вблизи ядра, главный вклад в \mathcal{H}_{so} вносят ближайшие к ядру электроны.

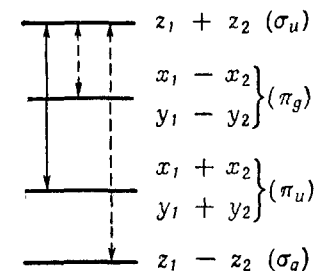
Кроме наличия двух силовых центров дополнительная трудность связана с необходимостью учета нескольких электронов. В самом деле, в V_k -центре не хватает только одного электрона, чтобы заполнить валентные оболочки двух атомов хлора. Для дальнейшего изложения необходимо рассмотреть электронные состояния. Опишем их в схеме молекулярных орбит, которые будем строить из линейных комбинаций p -состояний свободных атомов. Введем обозначение x_1 для атомной p -функции $xf(r)$ с центром в первом атоме. В подобных обозначениях x_1 , y_1 , z_1 , x_2 , y_2 и z_2 — волновые функции соответствующих атомных орбит; при этом ось z направлена вдоль связи.

Функции $z_1 + z_2$ и $z_1 - z_2$ схематически показаны на фиг. 72. Как видно на фиг. 72, орбите $z_1 - z_2$ соответствует более низкая энергия, чем орбите $z_1 + z_2$, так как у нее меньше узлов и повышенная электронная плотность между атомами, где она

вносит вклад в потенциал притяжения. Действительно, состояния $z_1 - z_2$ относятся к связывающим орбитам, а состояния $z_1 + z_2$ — к разрыхляющим. Аналогично $x_1 + x_2$ и $y_1 + y_2$ — связывающие орбиты, а $x_1 - x_2$ и $y_1 - y_2$ — разрыхляющие (z -состояния представляют собой так называемые σ -состояния, а x - и y -состояния — π -состояния). Уровни энергии этих состояний схематически представлены на фиг. 73. В действительности состоя-

Фиг. 73. Молекулярные орбиты молекулярного иона галогена, образованные из p -состояний.

Пунктиром показаны разрешенные оптические переходы в незаполненное состояние σ_u . «Переходы», дающие вклад в сдвиг g -фактора, показаны сплошной стрелкой.



ния $x_1 + x_2$ и $y_1 + y_2$, вырожденные в свободной молекуле, не вырождены в кристалле, однако мы пренебрегаем этим расщеплением.

Имеется 6 орбитальных состояний, и, следовательно, имеется 12 мест для p -электронов. Поскольку V_k -центр имеет только 11 электронов, одно место в состоянии $z_1 + z_2$ остается пустым, т. е. в этом состоянии имеется неспаренный электрон. На фиг. 73 состояния имеют индексы u или g , соответствующие нечетности или четности данного орбитального состояния.

Можно наблюдать оптическое поглощение V_k -центров. Так как дипольные переходы разрешены только между состояниями с различной четностью, оптическое поглощение будет наблюдаться при переходах электрона из состояния $z_1 - z_2$, $x_1 - x_2$ или $y_1 - y_2$ в незаполненное состояние $z_1 + z_2$. Наиболее интенсивным будет оптический переход из состояния $z_1 + z_2$ в состояние $z_1 - z_2$, так как для этого перехода электронный дипольный матричный элемент наибольший (он соответствует длине плеча дипольного момента молекулы).

Таким образом, мы видим, что необходимо обобщить предыдущее рассмотрение в двух направлениях. Во-первых, нужно рассмотреть случай более чем одного силового центра, и, во-вторых, учесть наличие нескольких электронов.

Чтобы проиллюстрировать подход в первом направлении (случай более чем одного силового центра), не усложняя вторым (наличие нескольких электронов), примем, что на орбитах V_k -центра имеется только один электрон. Тогда, без учета

перекрывтия, волновая функция Ψ_0 основного орбитального состояния имеет вид

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 - z_2). \quad (7.95)$$

В этом состоянии орбитальное движение заморожено.

Выше, при рассмотрении сдвига g -фактора для случая одного силового центра, мы видели, что этот сдвиг возникает благодаря интерференции спин-орбитального взаимодействия и незначительного размораживания орбитального момента, вызываемого внешним магнитным полем. Если имеется более чем один силовой центр, то не существует единственной точки, относительно которой должен определяться орбитальный момент. Поэтому естественно обратиться к исходной форме спин-орбитального взаимодействия

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}). \quad (7.96)$$

Это выражение справедливо в отсутствие внешнего магнитного поля. При наличии магнитного поля, описываемого векторным потенциалом \mathbf{A} , это выражение нужно модифицировать так, чтобы выполнялась калибровочная инвариантность, а именно

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \left[\mathbf{E} \times \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right], \quad (7.97)$$

где $-e$ — заряд электрона. Выражение (7.97) следует непосредственно из уравнения Дирака; кроме того, его форма интуитивно очевидна, поскольку, как уже указывалось выше, в присутствии магнитного поля оператор \mathbf{p} всегда нужно заменять на $\mathbf{p} - (q/c)\mathbf{A}$ (в данном случае $q = -e$).

Орбитальная зеемановская энергия \mathcal{H}_{oz} имеет вид

$$\mathcal{H}_{oz} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2. \quad (7.98)$$

Мы можем рассматривать сумму \mathcal{H}_{oz} и \mathcal{H}_{so} как возмущение:

$$\mathcal{H}_{возм} = \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{oz}. \quad (7.99)$$

При вычислении матричных элементов n обозначает орбитальные квантовые числа, а σ — спинные квантовые числа. Согласно приложению Г, возмущение $\mathcal{H}_{возм}$ эквивалентно добавлению взаимодействия $\mathcal{H}_{нов}$ матричные элементы которого, диагональные по основному орбитальному состоянию $|0\rangle$, имеют вид

$$\begin{aligned} \langle 0\sigma | \mathcal{H}_{нов} | 0\sigma' \rangle &= \langle 0\sigma | \mathcal{H}_{возм} | 0\sigma' \rangle + \\ &+ \sum'_{n, \sigma''} \frac{\langle 0\sigma | \mathcal{H}_{возм} | n\sigma'' \rangle \langle n\sigma'' | \mathcal{H}_{возм} | 0\sigma' \rangle}{E_0 - E_n}, \end{aligned} \quad (7.100)$$

где \sum' обозначает суммирование по всем значениям, кроме $n=0$, а в знаменателе пренебрегается вкладом спина в энергию. Сдвиг g -фактора получается только за счет тех членов в (7.100), которые пропорциональны векторному потенциалу и спину электрона. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \langle 0\sigma | \mathcal{H}_{\Delta g} | 0\sigma' \rangle &= \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \langle 0\sigma | \mathbf{S} \cdot \mathbf{E} \times \frac{e}{c} \mathbf{A} | 0\sigma' \rangle + \\ &+ \frac{e^2\hbar}{4m^3c^3} \sum'_{n, \sigma''} (E_0 - E_n)^{-1} [\langle 0\sigma | \mathbf{S} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} | n\sigma'' \rangle \langle n\sigma'' | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | 0\sigma' \rangle + \\ &+ \langle 0\sigma | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | n\sigma'' \rangle \langle n\sigma'' | \mathbf{S} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} | 0\sigma' \rangle]. \end{aligned} \quad (7.101)$$

Так как $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ не зависит от спина, имеем

$$\langle n\sigma'' | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | 0\sigma' \rangle = \langle n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | 0 \rangle \delta_{\sigma'\sigma''}. \quad (7.102)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \langle 0\sigma | \mathcal{H}_{\Delta g} | 0\sigma' \rangle &= \frac{e^2\hbar}{2m^2c^3} \langle \sigma | \mathbf{S} | \sigma' \rangle \left[\langle 0 | \mathbf{E} \times \mathbf{A} | 0 \rangle + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2m} \sum'_{n} \left\{ \frac{\langle 0 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | n \rangle \langle n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | 0 \rangle + \text{компл. сопр.}}{E_0 - E_n} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (7.103)$$

Это выражение является основой для рассмотрения проблемы нескольких силовых центров. Однако прежде чем приступить к этой задаче, необходимо выяснить некоторые не рассмотренные нами вопросы, возникающие в задаче для одного силового центра. В частности, нужно решить, какая калибровка векторного потенциала наиболее удобна и что происходит при изменении калибровки.

Предположим, что интересующий нас атом находится в начале координат. Тогда волновые функции $|n\rangle$ в общем случае либо классифицируются по моменту количества движения относительно начала координат, либо представляют собой линейные комбинации таких атомных орбиталей. Если векторный потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ определить в виде

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}) \equiv \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (7.104)$$

где \mathbf{R} — произвольный постоянный вектор, то, учитывая, что $\text{div } \mathbf{A}(\mathbf{R}) = 0$, для матричного элемента $\langle n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | 0 \rangle$ получим

$$\begin{aligned} \langle n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | 0 \rangle &= \int u_n^* \mathbf{H}_0 \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{p} u_0 d\tau = \\ &= \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \int u_n^* \mathbf{L}(\mathbf{R}) u_0 d\tau, \end{aligned} \quad (7.105)$$

где

$$\mathbf{L}(\mathbf{R}) = \frac{1}{i} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \nabla \quad (7.106)$$

есть безразмерный оператор момента количества движения относительно произвольной точки \mathbf{R} . Пользуясь соотношениями (7.17) и (7.18), легко вычислить интегралы, подобные последнему интегралу в (7.105), при условии, что \mathbf{R} равно нулю, т. е. орбитальный момент определяется относительно начала системы координат, естественной для атомных орбит $|n\rangle$. Такую калибровку мы назовем «естественной».

Еще более важно рассмотреть член первого порядка в выражении (7.103)

$$\begin{aligned} & \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^3} (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') (0 | \mathbf{E} \times \mathbf{A}(\mathbf{R}) | 0) = \\ & = \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^3} (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') (0 | \mathbf{E} \times (\mathbf{H}_0 \times (\mathbf{r} - \mathbf{R})) | 0). \end{aligned} \quad (7.107)$$

Используя тот факт, что электрическое поле E велико лишь вблизи ядра, где оно в хорошем приближении радиально, получаем

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{r}{r} E(r). \quad (7.108)$$

Тогда, выбирая ось z в направлении постоянного поля, находим

$$\begin{aligned} & \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^3} (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') (0 | \mathbf{E} \times \mathbf{A} | 0) = \\ & = H_0 \frac{e^2 \hbar}{4m^2 c^3} (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') \left\{ (0 | \frac{E(r)}{r} [\mathbf{k}(x^2 + y^2) - ixz - jyz] | 0) - \right. \\ & \left. - (0 | \frac{E(r)}{r} [\mathbf{k}(xX + yY) - iXz - jYz] | 0) \right\}, \end{aligned} \quad (7.109)$$

где X и Y — компоненты \mathbf{R} . Если волновая функция $|0\rangle$ имеет определенную четность, то второй член в правой части обращается в нуль. Если она не обладает определенной четностью (например, в случае $s-p$ -гибридизации), то второй член не равен нулю. Так как этот член зависит от выбора \mathbf{R} , в последнем случае он может принимать любые значения. Поскольку сдвиг g -фактора не может зависеть от калибровки, этот член должен компенсироваться за счет изменения в (7.101) членов, имеющих в знаменателе энергию. Так и происходит на самом деле.

Если принять «естественную» калибровку, при которой $\mathbf{R} = 0$, то правая часть (7.109) по порядку величины будет равна приблизительно $\beta H_0 r_0 / a_H$, где r_0 — классический радиус электрона $e^2 / mc^2 (\approx 10^{-13} \text{ см})$, а a_H — боровский радиус ($0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$). Сле-

довательно, матричный элемент приближенно равен $10^{-5} \beta H_0$, и им можно пренебречь. Именно по этой причине член первого порядка обычно опускают.

Итак, «естественная» калибровка упрощает вычисление матричных элементов типа (7.105). Когда имеется несколько силовых центров, ни одну из калибровок нельзя считать естественной; удобно было бы воспользоваться смесью калибровок — одной калибровкой вблизи одного ядра и другой вблизи другого ядра. Такой прием оказывается действительно возможным, если можно пренебречь некоторыми интегралами перекрытия. Мы сформулируем теорему, затем приведем ее доказательство, после чего покажем, как использовать эту теорему при решении проблемы многих силовых центров способом нескольких «естественных» калибровок.

Рассмотрим систему, состоящую из двух атомов. Основное состояние представляет собой линейную комбинацию вида

$$|0\rangle = u_0 + v_0, \quad (7.110a)$$

где u_0 — линейная комбинация атомных орбит первого атома, а v_0 — линейная комбинация орбит второго атома. Возбужденные состояния $|n\rangle$ также представляют собой линейные комбинации вида

$$|n\rangle = u_n + v_n. \quad (7.110b)$$

Пренебрежем всеми вкладками в матричные элементы, содержащими произведения u и v . Такое приближение часто оказывается достаточно хорошим, но в некоторых случаях может привести к ошибкам.

Тогда мы можем сформулировать нашу теорему следующим образом: сдвиг g -фактора, обусловленный совместным влиянием спин-орбитального взаимодействия и орбитального эффекта Зеемана, определяется выражением

$$\begin{aligned} (0\sigma | \mathcal{H}_{\Delta g} | 0\sigma') &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^3} (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') \cdot \left\{ (u_0 | \mathbf{E} \times \mathbf{A}' | u_0) + (v_0 | \mathbf{E} \times \mathbf{A}'' | v_0) + \right. \\ & \left. + (0 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | n) [(u_n | \mathbf{A}' \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}' | u_0) + (v_n | \mathbf{A}'' \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}'' | v_0)] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2m} \sum_n' \frac{\text{+ компл. сопр.}}{E_0 - E_n} \right\}. \end{aligned} \quad (7.111)$$

где \mathbf{A}' и \mathbf{A}'' — любые векторные потенциалы, которые дают поле \mathbf{H}_0 (они отличаются друг от друга самым большим калибровочным преобразованием), и где

$$(u_n | \mathbf{A}' \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}' | u_0) \equiv \int u_n^* (\mathbf{A}' \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}') u_0 d\tau. \quad (7.112)$$

Преимущество выражения (7.111) состоит в том, что векторный потенциал \mathbf{A}' , используемый для вычисления интегралов с u , можно выбирать независимо от векторного потенциала \mathbf{A}'' , используемого в интегралах с v . [Матричные элементы типа $(0|\mathbf{E} \times \mathbf{p}|n)$ рассматриваются ниже.]

В частности, как мы увидим, если \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 — координаты двух ядер, то легко вычислить матричные элементы, выбирая

$$\begin{aligned}\mathbf{A}' &= \mathbf{A}_1 \equiv \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_1), \\ \mathbf{A}'' &= \mathbf{A}_2 \equiv \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_2).\end{aligned}\quad (7.113)$$

Доказательство теоремы (7.111) начнем с выражения (7.103). Запишем матричные элементы, включающие \mathbf{A} , с помощью u и v и пренебрежем членами перекрытия. Например,

$$(0|\mathbf{E} \times \mathbf{A}|0) = (u_0|\mathbf{E} \times \mathbf{A}|u_0) + (v_0|\mathbf{E} \times \mathbf{A}|v_0). \quad (7.114)$$

Введем теперь два векторных потенциала \mathbf{A}' и \mathbf{A}'' , отличающихся преобразованием калибровки

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}'' + \nabla \varphi, \quad (7.115)$$

которое определяется функцией φ . [Тот факт, что (7.115) есть просто преобразование калибровки, следует, конечно, из равенства $\nabla \times \mathbf{A}' = \nabla \times \mathbf{A}''$.] Подставим \mathbf{A}' вместо \mathbf{A} в интегралы, содержащие u , и $\mathbf{A}'' + \nabla \varphi$ вместо \mathbf{A} в интегралы, содержащие v . Тогда получим

$$\begin{aligned}(0\sigma|\mathcal{H}_{\Delta g}|0\sigma') &= \frac{e^2\hbar}{2m^2c^3} (\sigma|\mathbf{S}|\sigma') \cdot \left\{ (u_0|\mathbf{E} \times \mathbf{A}'|u_0) + (v_0|\mathbf{E} \times \mathbf{A}''|v_0) + \right. \\ &+ \frac{1}{2m} \sum_n' \frac{(0|\mathbf{E} \times \mathbf{p}|n) [(u_n|\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}' + \mathbf{A}' \cdot \mathbf{p}|u_0) + (v_n|\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}'' + \mathbf{A}'' \cdot \mathbf{p}|v_0)] + \text{компл. сопр.}}{E_0 - E_n} + \\ &+ (v_0|\mathbf{E} \times \nabla \varphi|v_0) + \left. \frac{1}{2m} \sum_n' \frac{(0|\mathbf{E} \times \mathbf{p}|n) (v_n|\mathbf{p} \cdot \nabla \varphi + \nabla \varphi \cdot \mathbf{p}|v_0) + \text{компл. сопр.}}{E_0 - E_n} \right\}. \quad (7.116)\end{aligned}$$

Для доказательства теоремы (7.111) нужно показать, что члены, содержащие φ , в сумме равны нулю. Поскольку мы пренебрегаем перекрытием, теорема будет доказана, если

удастся показать, что величина $(0\sigma|\mathcal{H}_{\Delta g}(\varphi)|v_0\sigma')$, определенная ниже, обращается в нуль:

$$\begin{aligned}(0\sigma|\mathcal{H}_{\Delta g}(\varphi)|v_0\sigma') &\equiv \frac{e^2\hbar}{2m^2c^3} (\sigma|\mathbf{S}|\sigma') \cdot \left\{ (0|\mathbf{E} \times \nabla \varphi|v_0) + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2m} \sum_n' \frac{(0|\mathbf{E} \times \mathbf{p}|n) (n|\mathbf{p} \cdot \nabla \varphi + \nabla \varphi \cdot \mathbf{p}|v_0) + \text{компл. сопр.}}{E_0 - E_n} \right\} = 0.\end{aligned}\quad (7.117)$$

Интеграл I , определяемый выражением

$$I \equiv \int \psi_n^* (\mathbf{p} \cdot \nabla \varphi + \nabla \varphi \cdot \mathbf{p}) v_0 d\tau, \quad (7.118)$$

можно преобразовать к виду

$$I = \frac{\hbar}{i} \int [v_0 \nabla^2 \psi_n - \psi_n \nabla^2 v_0] d\tau, \quad (7.119)$$

интегрируя по частям и учитывая, что волновые функции действительны. Для преобразования первого члена в правой части можно использовать уравнение

$$\nabla^2 \psi_n = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E_n) \psi_n, \quad (7.120)$$

где V — потенциал, действующий на электрон. Для второго члена, пренебрегая перекрытием, можно написать

$$\int \psi_n \nabla^2 v_0 d\tau = \int v_n \nabla^2 v_0 d\tau = \int v_n \nabla^2 \psi_0 d\tau. \quad (7.121)$$

Используя (7.120) и (7.121) и снова пренебрегая перекрытием, найдем

$$(n|\mathbf{p} \cdot \nabla \varphi + \nabla \varphi \cdot \mathbf{p}|v_0) = \frac{\hbar}{i} \frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - E_n) \int \psi_n \varphi v_0 d\tau. \quad (7.122)$$

Подставляя это выражение в (7.117), получаем

$$\begin{aligned}(0\sigma|\mathcal{H}_{\Delta g}(\varphi)|v_0\sigma') &= \frac{e^2\hbar}{2m^2c^3} (\sigma|\mathbf{S}|\sigma') \left\{ (0|\mathbf{E} \times \nabla \varphi|v_0) - \right. \\ &- \left. 2 \sum_n' (0|\mathbf{E} \times \nabla|n) (n|\varphi|v_0) \right\}. \quad (7.123)\end{aligned}$$

Штрих у знака суммирования можно опустить, так как диагональные матричные элементы спин-орбитального взаимодействия обращаются в нуль. Тогда имеем

$$\begin{aligned}(0\sigma|\mathcal{H}_{\Delta g}(\varphi)|v_0\sigma') &= \frac{e^2\hbar}{2m^2c^3} (\sigma|\mathbf{S}|\sigma') \{ (0|\mathbf{E} \times \nabla \varphi - 2(\mathbf{E} \times \nabla) \varphi|v_0) \} = \\ &= - \frac{e^2\hbar}{2m^2c^3} (\sigma|\mathbf{S}|\sigma') \int \mathbf{E} \times \nabla (\varphi v_0^2) d\tau, \quad (7.124)\end{aligned}$$

где $(\mathbf{E} \times \mathbf{V})$ означает, что $\mathbf{E} \times \mathbf{V}$ действует на все функции справа, в данном случае на ϕ и v_0 .

Пользуясь уравнением $\mathbf{V} \times \mathbf{E} = 0$ и заменяя интеграл $\int \mathbf{V} \times (\mathbf{E} \phi v_0^2) d\tau$ интегралом по поверхности, можно показать, что (7.124) обращается в нуль. Мы не приводим детали вычислений, так как они совершенно стандартны. Таким образом, наша теорема доказана.

Еще ничего не было сказано о спин-орбитальных матричных элементах для возбужденных состояний. Пользуясь тем, что электрическое поле \mathbf{E} велико только вблизи ядер, перекрытием *всегда* можно пренебречь при вычислении спин-орбитальных матричных элементов. Таким образом,

$$(0 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | n) = (u_0 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | u_n) + (v_0 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | v_n). \quad (7.125)$$

Чтобы показать всю важность соотношения (7.125) и проиллюстрировать теорему (7.111) на конкретном примере, вернемся к частной задаче молекулярного комплекса, у которого заполнена только одна орбита V_k -центра. В этом случае основное состояние определяется выражением (7.95) $\psi_0 = (1/\sqrt{2})(z_1 - z_2)$. Рассмотрим возбужденные состояния вида $(1/\sqrt{2})(x_1 \pm x_2)$. Используя (7.125), имеем

$$\begin{aligned} (0 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | n) &= \left(\frac{z_1 - z_2}{\sqrt{2}} | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | \frac{x_1 \pm x_2}{\sqrt{2}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} [(z_1 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | x_1) \mp (z_2 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | x_2)]. \end{aligned} \quad (7.126)$$

Поскольку атомы идентичны, а поле \mathbf{E} велико только вблизи ядра, имеем

$$(z_1 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | x_1) = (z_2 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | x_2). \quad (7.127)$$

Следовательно, если выбрать верхний знак в (7.126), то члены в квадратной скобке сокращаются и $(0 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | n)$ обращается в нуль. С другой стороны, при нижнем знаке члены в квадратной скобке складываются, давая удвоенное значение. Таким образом, состояние $(x_1 + x_2)/\sqrt{2}$ не вносит вклада в сдвиг g -фактора, а состояние $(x_1 - x_2)/\sqrt{2}$ вносит. То же самое относится к состояниям $(y_1 + y_2)/\sqrt{2}$ и $(y_1 - y_2)/\sqrt{2}$. Состояния, дающие вклад в сдвиг g -фактора, показаны на фиг. 74 стрелкой.

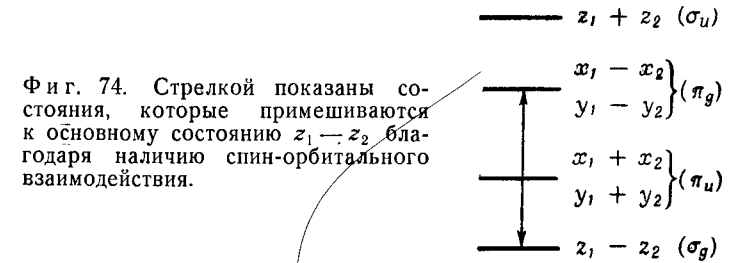
Для свободного атома спин-орбитальные матричные элементы можно было бы выразить через константу спин-орбитального взаимодействия свободного атома λ , согласно соотношению

$$(k | \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{p} | l) = \lambda (k | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | l), \quad (7.128)$$

где k и l обозначают состояния свободного атома; при этом каждому состоянию соответствует свое значение λ . В данном случае x_1 , y_1 и z_1 представляют собой p -состояния свободного атома. Следовательно, мы можем написать

$$\frac{e\hbar}{2m^2c^2} (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') \cdot (z_1 | \mathbf{E} \times \mathbf{p} | x_1) = \lambda (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') \cdot (z_1 | \mathbf{L}_1 | x_1), \quad (7.129)$$

где $\hbar \mathbf{L}_1$ — момент количества движения относительно ядра первого атома, а λ — константа спин-орбитального взаимодействия



в случае (np) -конфигурации внешних электронов. Вычисление матричного элемента $(z_1 | \mathbf{L}_1 | x_1)$ выполняется так же, как в § 2 с помощью (7.17) и (7.18).

Перейдем теперь к вычислению матричного элемента $(u_n | \mathbf{A}' \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}' | u_0)$ в выражении (7.111). Имеем $u_n = x_1/\sqrt{2}$ или $y_1/\sqrt{2}$, а $u_0 = z_1/\sqrt{2}$. Используя выражение (7.105) и учитывая тот факт, что u действительны, находим

$$\begin{aligned} (u_n | \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | u_0) &= \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \int u_n \mathbf{L}_1 u_0 d\tau = \\ &= \frac{\hbar \mathbf{H}_0}{2} \cdot (x_1 | \mathbf{L}_1 | z_1) \quad \text{или} \quad \frac{\hbar \mathbf{H}_0}{2} \cdot (y_1 | \mathbf{L}_1 | z_1). \end{aligned} \quad (7.130)$$

Но благодаря симметрии атомов

$$(u_n | \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 | u_0) = (v_n | \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2 | v_0); \quad (7.131)$$

поэтому, пренебрегая членами первого порядка в выражении (7.111), получаем

$$\begin{aligned} (0\sigma | \mathcal{H}_{\Delta g} | 0\sigma') &= 2\beta\lambda (\sigma | \mathbf{S} | \sigma') \cdot \left[\frac{(z_1 | \mathbf{L}_1 | x_1)(x_1 | \mathbf{L}_1 | z_1)}{E_{z_1-z_2} - E_{x_1-x_2}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(z_1 | \mathbf{L}_1 | y_1)(y_1 | \mathbf{L}_1 | z_1)}{E_{z_1-z_2} - E_{y_1-y_2}} \right] \cdot \mathbf{H}_0. \end{aligned} \quad (7.132)$$

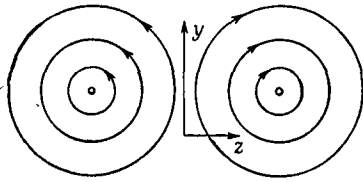
Это выражение эквивалентно тому, что к гамильтониану добавляется член вида

$$\mathcal{H}_{\Delta g} = \sum_{\substack{q=x, y, z \\ q'=x, y, z}} 2\beta S_q a_{qq'} H_{q'}. \quad (7.133)$$

Вычисляя матричные элементы, получаем $a_{qq'} = 0$, если $q \neq q'$, и

$$\begin{aligned} a_{xx} &= -\frac{\lambda}{E_{y_1-y_2} - E_{z_1-z_2}}, \\ a_{yy} &= -\frac{\lambda}{E_{x_1-x_2} - E_{z_1-z_2}}, \\ a_{zz} &= 0. \end{aligned} \quad (7.134)$$

Интересно остановиться на вопросе о том, почему состояния $(x_1+x_2)/\sqrt{2}$ и $(y_1+y_2)/\sqrt{2}$ не вносят вклада в сдвиг g -фактора. Мы замечаем, что не только спин-орбитальные матричные



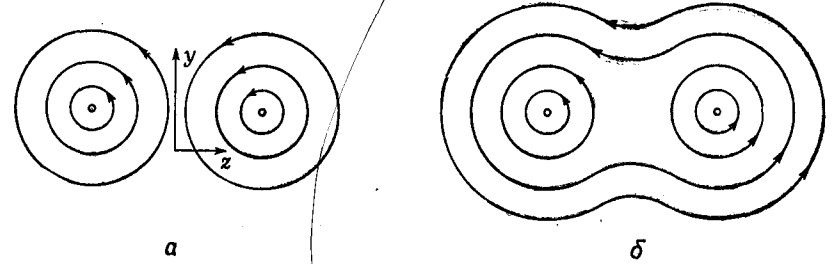
Фиг. 75. Ток, возникающий благодаря некоторой примеси состояния $(x_1+x_2)/\sqrt{2}$ к основному состоянию $(z_1-z_2)/\sqrt{2}$.

элементы этих состояний равны нулю, но, кроме того, сокращаются и орбитальные зеемановские члены. Примесь этих возбужденных состояний соответствует появлению тока в основном состоянии, как это показано на фиг. 75.

Согласно выражению (7.97), калибровочно инвариантное спин-орбитальное взаимодействие представляет собой взаимодействие между спином и калибровочно инвариантной плотностью тока $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. Если токи в двух атомах текут в противоположных направлениях, как показано на фиг. 75, то спин-орбитальное взаимодействие обращается в нуль. Это и означает, что спин-орбитальные матричные элементы равны нулю. Обращение в нуль орбитальных зеемановских членов следует из того, что внешнее поле не может индуцировать в двух атомах токи, текущие в противоположных направлениях. Поле индуцирует токи, направленные так, как это показано на фиг. 76.

Таким образом, метод решения задачи для нескольких силовых центров состоит в разбиении интегралов, соответствующих матричным элементам, на члены, которые имеют заметную величину только вблизи отдельных ядер. Тем самым задача для нескольких силовых центров сводится к нескольким задачам для одного силового центра.

Вторая проблема, возникающая при анализе V_h -центров, заключается в том, как вычислять сдвиг g -фактора, если в данной системе имеется несколько электронов. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия спин и орбитальное движение электронов не связаны друг с другом, поэтому многоэлектронное состояние можно охарактеризовать квантовым числом S полного спина и собственными значениями M какой-либо его компоненты. Кроме того, энергия будет зависеть также от других



Фиг. 76. Ток в молекулярном комплексе, индуцированный магнитным полем H_0 .

a — без учета перекрытия (ток, текущий по связи между атомами, отсутствует), b — с учетом перекрытия.

квантовых чисел, для которых введем общее обозначение n . Таким образом, основное состояние мы обозначим $|oSM\rangle$, а возбужденные состояния $|nS'M'\rangle$. Как и выше, в данном случае имеется спин-орбитальное взаимодействие \mathcal{H}_{os} и орбитальная зеемановская энергия \mathcal{H}_{oz} , для которых применимы те же выражения, что и в случае одного электрона, но для переменных нужно ввести индекс j и просуммировать по нему, поскольку имеется N электронов. Следовательно, имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{so} &= \sum_j \mathcal{H}_{so}^{(j)}, \\ \mathcal{H}_{oz} &= \sum_j \mathcal{H}_{oz}^{(j)}, \end{aligned} \quad (7.135)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{so}^{(j)} &= \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S}_j \cdot [\mathbf{E}_j \times (\mathbf{p}_j + \frac{e}{c} \mathbf{A}_j)], \\ \mathcal{H}_{oz}^{(j)} &= \frac{e}{2mc} (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}_j + \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{p}_j). \end{aligned} \quad (7.136)$$

Здесь пренебрегается квадратичной по векторному потенциалу частью орбитальной зеемановской энергии, поскольку интерес представляют члены, линейные по H_0 .

Спин-орбитальное взаимодействие удобно разделить на две части, одна из которых включает векторный потенциал \mathbf{A} , а другая нет, а именно

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{SOA}^{(j)} &= \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S}_j \cdot [\mathbf{E}_j \times \frac{e}{c} \mathbf{A}_j], \\ \mathcal{H}_{SOO}^{(j)} &= \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S}_j \cdot [\mathbf{E}_j \times \mathbf{p}_j].\end{aligned}\quad (7.137)$$

Таким образом, \mathcal{H}_{SOO} представляет собой спин-орбитальное взаимодействие в нулевом внешнем поле. Следовательно, считая орбитальное движение замороженным, имеем

$$\begin{aligned}(oSM | \mathcal{H}_{OZ} | oSM') &= 0, \\ (oSM | \mathcal{H}_{SOO} | oSM') &= 0.\end{aligned}\quad (7.138)$$

Тогда совместный эффект спин-орбитального взаимодействия и орбитальной зеемановской энергии эквивалентен добавлению к гамильтониану члена $\mathcal{H}_{\Delta g}$, матричные элементы которого имеют вид

$$\begin{aligned}(oSM | \mathcal{H}_{\Delta g} | oSM') &= (oSM | \mathcal{H}_{SOA} | oSM') + \\ &+ \sum_{nS'M''} \frac{(oSM | \mathcal{H}_{SOO} | nS'M'') (nS'M'' | \mathcal{H}_{OZ} | oSM')}{E_0 - E_n} + \\ &+ \frac{(oSM | \mathcal{H}_{OZ} | nS'M'') (nS'M'' | \mathcal{H}_{SOO} | oSM')}{E_0 - E_n}.\end{aligned}\quad (7.139)$$

Здесь оставлены только те члены, которые вносят вклад в сдвиг g -фактора, а в знаменателе пренебрегается энергией спина по сравнению с орбитальной энергией.

В случае V_h -центра волновую функцию $|nSM\rangle$ можно взять в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных молекулярных орбит. Последующие вычисления аналогичны тем, которые проведены при рассмотрении косвенного спин-спинового взаимодействия ядер в гл. 4, § 8. Обозначим состояние $(z_1 - z_2)/\sqrt{2}$, заполненное электроном с индексом 1 и спином, направленным вверх ($m = +1/2$), посредством

$$u_{z_1 - z_2} + (1). \quad (7.140)$$

Поскольку полный спин V_h -центра равен $1/2$, состояние $|oSM\rangle = |o^{1/2} 1/2\rangle$ можно представить в виде

$$\begin{aligned}|o \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{11!}} \sum_P (-1)^P P u_{z_1 - z_2} + (1) u_{z_1 - z_2} - (2) \times \\ &\times u_{x_1 + x_2} + (3) \dots u_{z_1 + z_2} + (11).\end{aligned}\quad (7.141)$$

Таким образом, все орбиты, за исключением $u_{z_1 + z_2}$, заполнены электронами.

Удобно ввести обозначения l для орбитального состояния, например $(z_1 - z_2)/\sqrt{2}$, и σ для спинового квантового числа (так как m уже использовано для обозначения массы электрона). В этих обозначениях индивидуальные электронные орбиты записываются в виде $|l\sigma\rangle$. Как это следует из гл. 4, § 8, все матричные элементы в (7.139) образуются одноэлектронными операторами, поэтому матричный элемент $(oSM | \mathcal{H}_{SOA} | oSM')$ можно выразить с помощью одноэлектронного оператора $\mathcal{H}_{SOA}^{(1)}$ следующим образом:

$$(oSM | \mathcal{H}_{SOA} | oSM') = \sum_{l\sigma}^{l\sigma} (l\sigma | \mathcal{H}_{SOA}^{(1)} | l\sigma'), \quad (7.142)$$

где $l\sigma$ пробегает все значения, соответствующие заполнению состояния $|oSM\rangle$, а $l\sigma'$ — все значения, соответствующие заполнению $|oSM'\rangle$. Мы не включаем матричные элементы вида $(l\sigma | \mathcal{H}_{SOA} | l'\sigma')$, где $l' \neq l$, так как эти состояния отвечают другому заполнению молекулярных орбит. Таким образом, мы не принимаем во внимание орбитальное вырождение основного состояния.

Аналогичным образом можно выразить члены второго порядка. Суммирование по электронам можно свести к суммированию по орбитам, заполненным в основном состоянии, а суммирование по n — к суммированию по орбитам, не заполненным в основном состоянии. Таким образом, получим

$$\begin{aligned}(oSM | \mathcal{H}_{\Delta g} | oSM') &= \sum_{l\sigma}^{l\sigma} (l\sigma | \mathcal{H}_{SOA}^{(1)} | l\sigma') + \\ &+ \sum'_{\text{ограничение A}} \frac{(l\sigma | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l'\sigma') (l'\sigma' | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l\sigma')}{E_l - E_{l'}} + \\ &+ \sum'_{\text{ограничение B}} \frac{(l\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l'\sigma') (l'\sigma' | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l\sigma')}{E_l - E_{l'}}.\end{aligned}\quad (7.143)$$

Здесь под ограничением A понимается следующее:

орбита $|l\sigma\rangle$ заполнена в состоянии $|oSM\rangle$,
орбита $|l\sigma'\rangle$ заполнена в состоянии $|oSM'\rangle$,
орбита $|l'\sigma\rangle$ не заполнена ни в состоянии $|oSM\rangle$, ни в состоянии $|oSM'\rangle$;

а под ограничением B :

орбита $|l\sigma\rangle$ заполнена в состоянии $|oSM\rangle$,
орбита $|l\sigma'\rangle$ заполнена в состоянии $|oSM'\rangle$,
орбита $|l'\sigma'\rangle$ не заполнена ни в состоянии $|oSM\rangle$, ни в состоянии $|oSM'\rangle$.

Член второго порядка можно выразить с помощью (7.143) для любой системы, волновую функцию которой можно представить в виде произведения волновых функций отдельных электронов.

Удобно было бы, конечно, применить теорему (7.111), чтобы использовать «естественную» калибровку. Это легко сделать, если учесть следующие два обстоятельства. Во-первых, так как $\mathcal{H}_{OZ}^{(1)}$ не зависит от спина, то

$$(l\sigma | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l'\sigma) = (l | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l') = (l\sigma' | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l'\sigma'). \quad (7.144)$$

Используя это, можно заметить второе обстоятельство, заключающееся в следующем. Если в ограничении A отбросить условие, что орбита $|l'\sigma\rangle$ не заполнена ни в состоянии $|oSM\rangle$, ни в состоянии $|oSM'\rangle$, а в ограничении B — условие, что орбита $|l'\sigma'\rangle$ не заполнена ни в состоянии $|oSM\rangle$, ни в состоянии $|oSM'\rangle$, то получаемые при этом дополнительные члены попарно сократятся. Следовательно, можно написать

$$\begin{aligned} (oSM | \mathcal{H}_{\Delta g} | oSM') &= \sum_{\substack{l\sigma \\ l'\sigma'}} (l\sigma | \mathcal{H}_{SOA}^{(1)} | l\sigma') + \\ &+ \sum_{\substack{l\sigma \\ l'\sigma'}} \frac{(l\sigma | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l'\sigma)(l'\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l\sigma') + (l\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l'\sigma')(l'\sigma' | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l\sigma')}{E_l - E_{l'}}. \end{aligned} \quad (7.145)$$

Здесь теперь требуется только, чтобы орбита $|l\sigma\rangle$ была заполнена в состоянии $|oSM\rangle$, а орбита $|l'\sigma'\rangle$ — в состоянии $|oSM'\rangle$.

Рассмотрим теперь все члены с фиксированными $l\sigma$ и $l'\sigma'$:

$$\begin{aligned} &(l\sigma | \mathcal{H}_{SOA}^{(1)} | l\sigma') + \\ &+ \sum_{l'} \frac{(l\sigma | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l'\sigma)(l'\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l\sigma') + (l\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l'\sigma')(l'\sigma' | \mathcal{H}_{OZ}^{(1)} | l\sigma')}{E_l - E_{l'}}. \end{aligned} \quad (7.146)$$

Это выражение совпадает по форме с выражением (7.103). Поэтому его можно свести к выражению, включающему смешан-

ную калибровку. Имея это в виду, определим

$$(l\sigma | V^{(1)} | l'\sigma') = \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^3} (\sigma | S_1 | \sigma') \cdot [(u_l | E_1 \times A_1' | u_l) + (v_l | E_1 \times A_1'' | v_l)]$$

и

$$\begin{aligned} (l\sigma | U^{(1)} | l'\sigma') &= \frac{e^2 \hbar}{2m^2 c^3} (\sigma | S_1 | \sigma') \cdot [(u_l | A_1' \cdot p_1 + p_1 \cdot A_1' | u_l) + \\ &+ (v_l | A_1'' \cdot p_1 + p_1 \cdot A_1'' | v_l)]. \end{aligned} \quad (7.147)$$

С помощью этих определений мы можем переписать выражение (7.146) в виде

$$\begin{aligned} &(l\sigma | V^{(1)} | l'\sigma') + \\ &+ \sum_{l'} \frac{(l\sigma | U^{(1)} | l'\sigma)(l'\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l\sigma') + (l\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l'\sigma')(l'\sigma' | U^{(1)} | l\sigma')}{E_l - E_{l'}}. \end{aligned} \quad (7.148)$$

Таким образом, найдем

$$\begin{aligned} (oSM | \mathcal{H}_{\Delta g} | oSM') &= \sum_{\substack{l\sigma \\ l'\sigma'}} (l\sigma | V^{(1)} | l'\sigma') + \\ &+ \sum_{\substack{l\sigma \\ l'\sigma'}} \frac{(l\sigma | U^{(1)} | l'\sigma)(l'\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l\sigma') + (l\sigma | \mathcal{H}_{SOO}^{(1)} | l'\sigma')(l'\sigma' | U^{(1)} | l\sigma')}{E_l - E_{l'}}. \end{aligned} \quad (7.149)$$

Здесь $l\sigma$ включает все значения, отвечающие заполненным орбитам в состоянии $|oSM\rangle$, а $l'\sigma'$ — все значения, отвечающие заполненным орбитам в состоянии $|oSM'\rangle$. Как отмечалось выше, допущение для $l'\sigma$ и $l'\sigma'$ значений, соответствующих заполненным состояниям $|oSM\rangle$ или $|oSM'\rangle$, приводит к тому, что появляются дополнительные члены, которые попарно сокращаются. Поэтому на практике проще восстановить ограничения A и B , чтобы в суммах не возникали лишние члены.

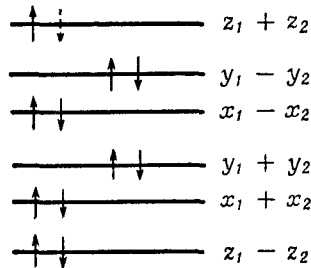
С помощью теоремы Вигнера — Экарта можно показать, что все матричные элементы $(oSM | \mathcal{H}_{\Delta g} | oSM')$, определяемые выражением (7.149), можно получить из гамильтониана, который имеет вид

$$\mathcal{H}_{\Delta g} = 2\beta \sum_{q, q'=x, y, z} H_q a_{qq'} S_{q'}. \quad (7.150)$$

Здесь компоненты $S_{q'}$ обозначают величины

$$S_x = \sum_{i=1}^N S_{x_i} \quad \text{и т. д.} \quad (7.151)$$

Однако в случае V_k -центра проще вычислить выражение (7.149), чем использовать теорему Вигнера — Эккарта. Из соображений симметрии следует, что главными осями g -тензора являются оси x, y, z молекулы, причем ось z направлена вдоль связи. Предположим теперь, что постоянное поле направлено вдоль оси x ; тогда M будет собственным значением S_x . Поскольку это главная ось, отличны от нуля только те матричные элементы, для которых $M=M'$. Это нетрудно проверить путем непосредственного вычисления (7.149). Конечно, S равно $1/2$. Вычислим выражение (7.149) при $M=M'=1/2$. Проще всего рассматривать эти матричные элементы с помощью диаграммы состояний. Так как вычисляется диагональный член



Фиг. 77. Основное состояние $|o \ 1/2 \ 1/2\rangle V_k$ -центра.

Мы предполагаем, что благодаря кристаллическому полю возникает небольшое расщепление между состояниями $x_1 \pm x_2$ и $y_1 \pm y_2$. Сплошными стрелками указаны заполненные орбиты, пунктирными стрелками — не заполненные.

$\langle oSM | \mathcal{H}_{\Delta g} | oSM' \rangle$, состояния $|l\sigma\rangle$ и $(l'\sigma')$ в (7.149) совпадают (электрон должен вернуться в исходное состояние, виртуально побывав в возбужденном состоянии). Полагая $\sigma'=\sigma$ и пренебрегая членами, содержащими $\langle l\sigma | V^{(1)} | l\sigma \rangle$, имеем

$$\langle oSM | \mathcal{H}_{\Delta g} | oSM \rangle = \sum_{\substack{|l\sigma\rangle \text{ заполнено} \\ |l'\sigma\rangle \text{ не заполнено}}} \frac{\langle l\sigma | U^{(1)} | l'\sigma \rangle \langle l'\sigma | \mathcal{H}_{soo}^{(1)} | l\sigma \rangle + \text{компл. сопр.}}{E_l - E_{l'}}. \quad (7.152)$$

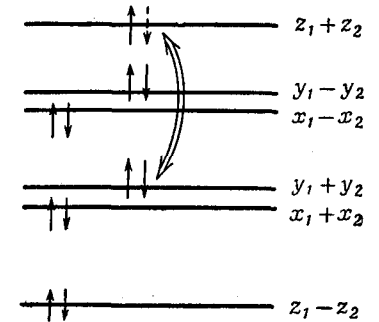
Здесь суммирование ведется по заполненным орбитам $|l\sigma\rangle$ и не заполненным орбитам $|l'\sigma\rangle$ в основном состоянии. В случае $S=1/2, M=1/2$ суммирование по состояниям $|l'\sigma\rangle$ и $|l\sigma\rangle$ можно провести с помощью диаграммы, на которой сплошными стрелками указаны состояния, заполненные электронами, причем стрелка, направленная вверх, соответствует $\sigma=+1/2$, стрелка, направленная вниз, $\sigma=-1/2$, а пунктирными стрелками указаны незаполненные состояния. Диаграмма основного состояния показана на фиг. 77.

Возбужденные состояния возникают при переходе электрона с заполненной орбиты на вакантную. В случае когда поле направлено по оси x , орбитальный зеемановский член связывает

только состояния y_1+y_2 и z_1+z_2 , в чем можно убедиться, рассуждая так же, как при выводе формул (7.134). Состояния, дающие вклад в сдвиг g -фактора, показаны на фиг. 78.

Фиг. 78. Образование возбужденного состояния.

Двойная стрелка соединяет состояния, связанные матричными элементами (7.121) для поля, направленного вдоль оси x . Стрелки указывают направление квантования спина: стрелка \uparrow обозначает спин, параллельный постоянному полю, а стрелка \downarrow — спин, антипараллельный полю. Пунктирная стрелка указывает не заполненную в основном состоянии орбиту.



Следуя рассуждениям, относящимся к соотношениям (7.125) и (7.130), можно вычислить матричные элементы. Мы получим

$$\left\langle o \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right| \mathcal{H}_{\Delta g} \left| o \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right\rangle = 2\beta H_x \frac{(y_1 | L_x^{(1)} | z_1) \left(z_1 - \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_{soox}^{(1)} \right| y_1 - \frac{1}{2} \right)}{E_{y_1+y_2} - E_{z_1+z_2}}, \quad (7.153)$$

где \mathcal{H}_{soox} — одноэлектронное спин-орбитальное взаимодействие, относящееся к x -компоненте спина, которое определяется выражением

$$\left(z_1 - \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_{soox}^{(1)} \right| y_1 - \frac{1}{2} \right) = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \left[\int z_1^* (\mathbf{E} \times \mathbf{p})_x y_1 d\tau \right] \left(-\frac{1}{2} \left| S_x^{(1)} \right| - \frac{1}{2} \right). \quad (7.154)$$

где $d\tau$ обозначает интегрирование по электронным пространственным координатам.

Выражение (7.154) включает только одноатомные функции и поэтому соответствует аналогичному матричному элементу для свободного атома. В свободном атоме, пренебрегая взаимодействием спина одного электрона с орбитой другого, спин-орбитальную связь N электронов можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{i=1}^N \zeta_i \mathbf{L}^i \cdot \mathbf{S}^i. \quad (7.155)$$

Для эквивалентных электронов все коэффициенты ζ_i равны. Если в свободном атоме имеется рассел-саундерсовская связь, то квантовые числа полного момента количества движения L и

полного спина S являются хорошими квантовыми числами, а матричные элементы при фиксированных L и S выражаются с помощью эффективного взаимодействия вида

$$\mathcal{H}_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.156)$$

Если $N=1$, то, очевидно, $\lambda = \zeta$. Если N соответствует атомной оболочке, в которой не хватает только одного электрона, то $\lambda = -\zeta$. Отсюда следует, что для дырки λ отрицательно, поскольку ζ всегда положительно.

Значения ζ для свободного атома удобно использовать при вычислении (7.154), так как это сразу дает

$$\begin{aligned} \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \left[\int z_1^* (\mathbf{E} \times \mathbf{p})_x y_1 d\tau \right] \left(-\frac{1}{2} |S_x| - \frac{1}{2} \right) = \\ = \zeta (z_1 | l_x^{(1)} | y_1) \left(-\frac{1}{2} |S_x^{(1)}| - \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.157)$$

Используя этот способ, находим

$$\left(o \frac{1}{2} \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_{\Delta g} \right| o \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) = - \frac{2\beta H_x \zeta \left(-\frac{1}{2} |S_x^{(1)}| - \frac{1}{2} \right)}{E_{z_1+z_2} - E_{y_1-y_2}}. \quad (7.158)$$

Поскольку спиновая зеемановская энергия $(o \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \mathcal{H}_{SZ} | o \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ равна

$$\left(o \frac{1}{2} \frac{1}{2} \left| \mathcal{H}_{SZ} \right| o \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) = 2\beta H_x \left(\frac{1}{2} |S_x^{(1)}| \frac{1}{2} \right), \quad (7.159)$$

что совпадает с выражением для одного неспаренного спина, получаем

$$g_{xx} = 2 \left(1 + \frac{\zeta}{E_{z_1+z_2} - E_{y_1-y_2}} \right) = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{E_{z_1+z_2} - E_{y_1-y_2}} \right), \quad (7.160)$$

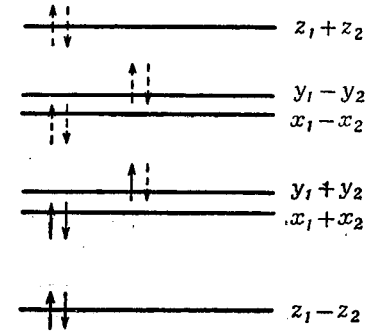
где λ — константа спин-орбитального взаимодействия для свободного атома хлора. Заметим, что $g_{xx} > 2$.

Поступая точно так же, находим

$$g_{yy} = 2 \left(1 + \frac{\zeta}{E_{z_1+z_2} - E_{x_1-x_2}} \right), \quad g_{zz} = 2. \quad (7.161)$$

Интересно отметить, что вычисленный нами сдвиг g -фактора положителен, а не отрицателен, как это имеет место для одного электрона, вследствие появления в (7.158) матричного элемента $(-\frac{1}{2} |S_x^{(1)}| - \frac{1}{2})$. Его появление объясняется тем, что один из спаренных спинов переходит в состояние, в котором вначале находится неспаренный спин. При этом, очевидно, возбужденный спин направлен противоположно M .

В отличие от рассмотренного случая в случае, показанном на фиг. 79, имеется только пять электронов, заполняющих те же состояния. Примем, что для состояний y_1+y_2 и x_1+x_2 , а также для состояний y_1-y_2 и x_1-x_2 снято вырождение, как показано на фиг. 79. Поле в направлении x свяжет состояния $|y_1+y_2, \frac{1}{2}\rangle$ и $|z_1+z_2, \frac{1}{2}\rangle$, что приведет к $g < 2$ («электронный» сдвиг). С другой стороны, поле в направлении z свяжет почти вырожденные состояния $|y_1+y_2, -\frac{1}{2}\rangle$ и $|x_1+x_2, -\frac{1}{2}\rangle$; в этом случае



Фиг. 79. Заполнение орбит V_k -центра в случае, когда на них размещено только пять электронов.

$g > 2$ («дырочный» сдвиг). Благодаря тому, что эти состояния расположены очень близко друг к другу, $|\Delta g_{zz}| \gg |\Delta g_{xx}|$, а g_{yy} , конечно, равно 2, так как соответствующие матричные элементы обращаются в нуль.

В этом случае 12 состояний заполнены менее чем наполовину, однако преобладает «дырочный» сдвиг g -фактора. Следовательно, необходимо соблюдать крайнюю осторожность, называя центры «электронными» или «дырочными» на основании одних только данных по сдвигу g -фактора.

Следует отметить, что для вычисления матричных элементов мы выбрали очень простые функции без перекрытия между атомами. В общем случае нужно учитывать поправки, обусловленные перекрытием, а также тем, что функции x_1, y_1, z_1 и т. д. могут быть линейными комбинациями атомных орбит, как это было сделано при рассмотрении сверхтонкого взаимодействия. Однако эти поправки не меняют основных выводов, хотя их учет чрезвычайно усложняет вычисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели целый ряд специфических эффектов, таких, как уширение линий, химический сдвиг, найтовский сдвиг и сверхтонкое расщепление. Некоторые из них можно было рассматривать в первом порядке теории возмущений, для других потребовалось провести вычисления до более высоких порядков. Поскольку эти явления рассматривались по одному, полезно теперь написать единый гамильтониан, включающий все рассмотренные эффекты. Такой гамильтониан поможет более ясно представить себе значение каждого члена взаимодействия.

Написанный ниже гамильтониан описывает взаимодействие ядра с электроном в присутствии внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 . Векторный потенциал \mathbf{A}_0 соответствует полю \mathbf{H}_0 , а векторный потенциал \mathbf{A}_n связан с действующим на электрон полем, которое создает ядерный момент (обычно $\mathbf{A}_n = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}/r^3$). Величина $\boldsymbol{\pi}$ определяется выражением

$$\boldsymbol{\pi} = \frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A}_0. \quad (8.1)$$

В этих обозначениях гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0 + V_{\text{крст}} + \\ & \begin{array}{l} \text{кинетическая} \\ \text{энергия} \\ \text{электрона} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{потенциаль-} \\ \text{ная энергия} \\ \text{электрона в} \\ \text{поле ядра и} \\ \text{других} \\ \text{электронов} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{потенциальная} \\ \text{энергия электрона,} \\ \text{создаваемая внеш-} \\ \text{ними по отношению} \\ \text{к атому зарядами} \end{array} + \\ & + \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{S} \cdot [\mathbf{E} \times (\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_0)] + \gamma_e \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S} + \\ & \begin{array}{l} \text{спин-орбитальное взаимодействие} \\ \text{электрона} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{зеемановская энер-} \\ \text{гия электронного} \\ \text{спина} \end{array} + \\ & + \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} A_0^2 + \\ & \begin{array}{l} \text{связь орбитального движения электрона с } \mathbf{H}_0 \end{array} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \frac{e}{2mc} (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{A}_n + \mathbf{A}_n \cdot \boldsymbol{\pi}) + \frac{\gamma_e \gamma_n \hbar^2}{r^3} \left[\frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right] + \\ & \begin{array}{l} \text{взаимодействие ядерного мо-} \\ \text{мента с орбитальным движе-} \\ \text{нием электрона} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{взаимодействие ядерного момента со спи-} \\ \text{новым моментом электрона в состояниях,} \\ \text{отличных от } s\text{-состояния} \end{array} \\ & + \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_q - \\ & \begin{array}{l} \text{взаимодействие ядерного} \\ \text{магнитного момента со} \\ \text{спиновым моментом} \\ \text{электрона в } s\text{-состоянии} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{связь ядерного квадруполь-} \\ \text{ного момента с градиентами} \\ \text{поля, обусловленными заря-} \\ \text{дом электрона и внешними} \\ \text{зарядами} \end{array} \\ & - \gamma_n \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{I}. \\ & \begin{array}{l} \text{зеемановская} \\ \text{энергия ядра} \end{array} \end{aligned}$$

Сюда можно добавить взаимодействие ядер между собой и магнитное взаимодействие электронов друг с другом.

ЗАДАЧИ

К главе 2

1. Рассмотреть зависящий от времени эрмитов оператор F (например, оператор $F = -\gamma \hbar I_x H_x \cos \omega t$, характеризующий энергию взаимодействия спина с переменным магнитным полем, направленным вдоль оси x). Доказать, что

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, F] + \frac{\partial F}{\partial t},$$

где $\partial F / \partial t$ — обычная производная от $F(t)$ по времени.

2. Выражение (2.22a) определяет величину $\langle \mu_x(t) \rangle$ для частиц со спином $1/2$. Обобщить это выражение на случай частиц со спином I .

3. Магнит создает неоднородное постоянное магнитное поле. Доля спинов dj , на которые действует магнитное поле в интервале от H до $H + dH$, равна

$$dj = p(H) aH,$$

где

$$\int_0^\infty p(H) dH = 1.$$

Неоднородность магнитного поля мала и проявляется только в изменении его величины, а не направления в различных точках образца.

Вычислить зависимость от времени компоненты намагниченности вдоль оси x , перпендикулярной направлению постоянного поля, для случая, когда полная намагниченность M_0 при $t=0$ направлена вдоль оси x , а функция $p(H)$ имеет следующий вид:

а) постоянна в области $H_0 - a < H < H_0 + a$ и равна нулю вне этой области,

$$б) \quad p(H) \sim e^{-(H-H_0)^2/a^2},$$

$$в) \quad p(H) \sim \frac{1}{1 + (H - H_0)^2/a^2}.$$

4. Ядро имеет спин $1/2$, квантованный на направление постоянного поля H_0 , параллельного оси z . При $t=0$ оно находится в

состоянии $m = +1/2$. В этот момент времени включается вращающееся магнитное поле амплитуды H_1 на время t_0 , в течение которого намагниченность поворачивается на 90° (90-градусный импульс).

а) Вычислить зависимость от времени волновой функции спина во вращающейся системе координат в течение времени действия импульса и после него.

б) Вычислить волновую функцию спина в лабораторной системе координат в течение времени действия импульса и после него.

в) Вычислить $\langle \mu_x(t) \rangle$ в течение времени действия импульса и после него.

5. Соленоид единичной длины с поперечным сечением A , состоящий из n витков, расположен так, что его ось направлена вдоль оси x . Постоянное поле H_0 направлено вдоль оси z .

а) Считая, что ядерные магнитные моменты находятся в состоянии теплового равновесия, выразить магнитный момент единицы объема M_0 через H_0 и статическую магнитную восприимчивость χ_0 .

б) Найти численное значение χ_0 для протонов воды при комнатной температуре по формуле

$$\chi_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT},$$

где N — полное число спинов в единице объема. (Величину γ для протонов можно найти, зная, что резонансная частота протонов в поле $H_0 = 10^4$ гс равна 42 Мгц.)

в) Вывести формулы для амплитуды V_0 переменного напряжения, возникающего в соленоиде из-за прецессии вектора M_0 после 90-градусного импульса.

г) Вычислить V_0 для протонов, полагая, что длина соленоида, состоящего из 10 витков, равна 2 см, диаметр равен 1 см, а поле H_0 равно 5000 гс.

6. Считая, что индуктивность и сопротивление катушки в предыдущей задаче равны L_0 и R_0 соответственно и эта катушка соединена последовательно с конденсатором C ,

а) вывести выражение, определяющее напряжение на конденсаторе через напряжение V_0 предыдущей задачи, L_0 , R_0 , C и $Q (= L_0 \omega / R)$;

б) используя численные данные задачи 5, г и полагая $Q = 100$, вычислить напряжение на конденсаторе C .

7. Из равенства (2.120) имеем

$$\chi_0 = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_0} \int_0^\infty \chi''(\omega') d\omega'.$$

Показать, что максимальное значение $\chi''_{\text{макс}}$ для линии поглощения равно

$$\chi''_{\text{макс}} = \frac{\pi}{2} \chi_0 \frac{\omega_0}{\Delta\omega},$$

где $\Delta\omega$ — надлежащим образом определенная ширина линии.

Полагая, что ширина резонансной линии протонов воды равна 0,1 гс (эта ширина обусловлена неоднородностью магнита), а поле $H_0 = 10^4$ гс, вычислить $\chi''_{\text{макс}}$ для воды и максимальное относительное изменение сопротивления катушки с $Q = 100$.

8. Реакция образца из некоторого вещества на действие включающегося в момент времени $t=0$ ступенчатого магнитного поля единичной высоты характеризуется функцией

$$M(t) = \chi_0 (1 - e^{-t/T}).$$

а) Вычислить $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$.

б) Показать, что χ' и χ'' удовлетворяют соотношениям Крамерса — Кронига.

К главе 3

1. Два одинаковых спина $I_1 = I_2 = 1/2$ связаны магнитным диполь-дипольным взаимодействием. Внешнее постоянное магнитное поле равно нулю. Показать, что собственные волновые функции этой системы являются синглетными и триплетными волновыми функциями, и найти уровни энергии различных состояний.

2. Рассмотреть два спина задачи 1 в постоянном магнитном поле H_0 , параллельном вектору, соединяющему спины.

а) Найти волновые функции и уровни энергии в зависимости от поля H_0 .

б) Рассмотреть задачу в присутствии переменного магнитного поля, направленного перпендикулярно вектору, соединяющему ядра. Найти частоты и относительные интенсивности разрешенных переходов в случаях, когда магнитное поле H_0 много больше или много меньше поля, создаваемого одним из магнитных моментов в точке, где находится другой.

3. В равенство (3.43) входит величина $\text{Sp}([\mathcal{H}_d^0, \mu^-] \mu^+)$. Показать, что она равна нулю.

4. Рассмотреть два одинаковых ядра, спины которых равны $1/2$. Вычислить $\text{Sp} I_z^2$, где $I_z = I_{1z} + I_{2z}$, двумя различными способами:

а) вычисляя диагональные матричные элементы в представлении, в котором диагональны операторы I_{1z} и I_{2z} ;

б) вычисляя диагональные матричные элементы в представлении, в котором диагональны операторы I^2 и I_z .

Показать, что вычисления в обоих случаях приводят к одинаковому результату.

5. Рассмотреть ядро со спином I . Вычислить $\text{Sp}(I_z I_x)$ и $\text{Sp}(I^2 I_x^2)$.

6. Рассмотреть систему N невзаимодействующих спинов I , гиромагнитное отношение каждого из которых равно γ . Полная волновая функция такой системы может быть выбрана в виде произведения волновых функций отдельных спинов, а полная энергия системы равна сумме собственных энергий отдельных спинов. При помощи равенства (2.140) вычислить величину $\chi''(\omega)$, определяющую поглощение. Для упрощения вычислений принять $Z = (2I + 1)^N$ и $e^{-E_a/kT} = 1$, что соответствует высоко-температурному приближению.

7. Электростатическое обменное взаимодействие между двумя электронами можно учесть, добавляя в гамильтониан член $AS_1 \cdot S_2$.

а) Показать, что этот член коммутирует с зеемановской энергией.

б) Показать, что при добавлении такого члена к диполь-дипольному взаимодействию величина второго момента не изменяется.

8. Показать, что для трех операторов A , B и C

$$\text{Sp} ABC = \text{Sp} CAB = \text{Sp} BCA.$$

9. Рассмотреть ядро со спином $3/2$, гамильтониан которого имеет вид $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q$, где

$$\mathcal{H}_Z = \gamma_n \hbar H_0 I_z, \quad \mathcal{H}_Q = A(3I_z^2 - I^2).$$

Гамильтониан \mathcal{H}_Q подобен гамильтониану, характеризующему ядра, обладающие электрическим квадрупольным моментом. К ядру приложено переменное магнитное поле, приводящее к появлению поглощения.

а) Доказать, что \mathcal{H}_Z и \mathcal{H}_Q коммутируют.

б) Считая, что \mathcal{H}_Q аналогично взаимодействию \mathcal{H}_d^0 в гл. 3, § 3, показать, что при $A \ll \gamma_n \hbar H_0$

$$\langle \omega \rangle = \gamma_n H_0.$$

Найти $\langle \Delta\omega^2 \rangle$.

10. Вывести равенство (3.61) в случае равномерного вращения пары ядер.

К главе 4

1. В гл. 4, § 4 рассматриваются калибровочные преобразования.

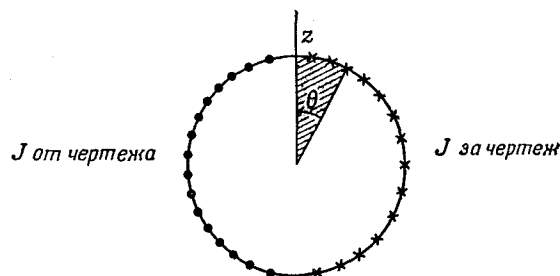
а) Пользуясь выражением (4.18), доказать справедливость равенства (4.19).

б) Доказать, что оператор момента количества движения

$$\mathbf{r} \times \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)$$

является инвариантным относительно калибровочного преобразования.

в) Рассмотреть состояние $\psi(r) = u(r)$, являющееся s -состоянием в отсутствие магнитного поля. Вывести выражение для среднего значения орбитального момента количества движения в присутствии магнитного поля, задаваемого векторным потенциалом $\mathbf{A}_0 = \frac{1}{2} \mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}$, и получить численный ответ в единицах \hbar для основного состояния водорода в поле $H_0 = 10\,000$ гс.



Фиг. 80. Сфера с распределением поверхностных токов $J(\theta) = J_0 \sin \theta$, обладающая равномерной намагниченностью \mathbf{M} .

2. Вычислить магнитное поле на ядре атома водорода, обусловленное орбитальным движением электрона в состоянии $n=2$, $l=1$, $m=+1$ (действием спина электрона пренебречь).

3. Сверхтонкое взаимодействие в s -состоянии легко вычислить в приближении, в котором ядро заменяется равномерно намагниченной сферой. Равномерно намагниченную сферу, намагниченность которой на единицу объема равна \mathbf{M} , можно заменить распределением токов, текущих по поверхности сферы, причем плотность токов нужно выбрать пропорциональной величине $\mathbf{M} \cdot \mathbf{n}$, где \mathbf{n} — внешняя нормаль сферы. Заменим ядро такой сферой радиуса R и рассмотрим токи, текущие по окружностям вокруг оси z . Тогда плотность поверхностных токов будет равна $J(\theta) = J_0 \sin \theta$ (фиг. 80).

а) Показать, что магнитное поле \mathbf{H} внутри сферы постоянно, а вне сферы эквивалентно полю диполя.

б) Показать, что поле внутри сферы равно

$$\mathbf{H} = \frac{8\pi}{3} J_0 \mathbf{k}.$$

в) Показать, что магнитный момент сферы равен $(4\pi/3) R^3 J_0$.
г) Показать, что

$$\bar{H}_z = \int H_z |u^2(r)| d\tau = \frac{8\pi}{3} |u(0)|^2 \mu,$$

где сферически симметричная функция $u(r)$ достаточно мало изменяется в пределах расстояния R от центра сферы, а H_z — z -компонента создаваемого сферой поля.

4. В атоме имеется один валентный электрон в s -состоянии; спин ядра атома равен I . Время спин-решеточной релаксации электрона настолько мало, что на ядро действует только усредненное по времени магнитное поле электрона. Выразить резонансную частоту ядра в присутствии постоянного магнитного поля H_0 через χ_e . Рассмотреть зависимость резонансной частоты от температуры и поля

а) в случае высоких температур (где $kT \gg \gamma_e \hbar H_0$),

б) в случае низких температур (где $\gamma_e \hbar H_0 \sim kT$).

5. В тексте книги найтовский сдвиг вычисляется в первом порядке теории возмущений при учете изменений под влиянием поля H_0 населенностей электронных спиновых состояний. Можно получить выражение для найтовского сдвига и во втором порядке теории возмущений, если предположить, что магнитное поле изменяется в пространстве таким образом, что под его влиянием не происходит изменения населенностей электронных спиновых состояний.

Предположим, что внешнее магнитное поле направлено вдоль оси z и изменяется в зависимости от x по закону

$$H_z = H_0 \cos qx.$$

Пусть ядро находится в точке $x=0$. Пользуясь вторым порядком теории возмущений, показать, что возмущение электронных волновых функций приводит к появлению найтовского сдвига, величина которого при $q \approx 0$ совпадает с результатом, приведенным в тексте.

6. Электронная структура молекулы водорода может быть описана с помощью молекулярных орбит, которые представляют собой линейные комбинации атомных орбит¹⁾. Молекулярная орбита основного состояния молекулы водорода представляет собой связывающую орбиту, образованную линейной комбинацией $1s$ -орбит свободного атома водорода. Получить выражение, определяющее косвенное взаимодействие между спинами протонов, учитывая только возбужденное состояние, соответствующее разрыхляющей орбите, образованной линейной комбинацией $1s$ -орбит свободного атома водорода.

¹⁾ См., например, [35].

К главе 5

1. Пользуясь выражениями (5.39) и (5.40), убедиться, что $W_{mn} = W_{nm} \exp[(E_m - E_n)\beta_L]$, где $\beta_L = 1/kT_L$, а T_L — температура решетки.

2. Дана система N спинов, связанных друг с другом диполь-дипольным взаимодействием, на которую действует магнитное поле H в направлении z . Принимая для матрицы плотности ρ выражение

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}/kT}}{Z},$$

соответствующее тепловому равновесию (Z — статистическая сумма), показать, что среднее равновесное значение полной намагниченности в высокотемпературном приближении равно

$$\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0, \quad \langle M_z \rangle = \frac{N\gamma_n^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} H.$$

Интересно заметить, что эти выражения имеют форму закона Кюри $M = CH/T$, причем константа C не зависит от того, велико или мало поле H по сравнению с локальным полем, создаваемым соседними диполями.

3. В металле имеется система ядерных спинов, связанных между собой только диполь-дипольным взаимодействием. Пользуясь выражением (5.49), доказать, что время спин-решеточной релаксации такой системы в 2 раза меньше времени релаксации в сильном постоянном поле ($T_1 = 1/a_{00}$).

4. Для ядра со спином $3/2$ статическая часть гамильтониана имеет вид $\mathcal{H}_0 = -\gamma_n \hbar H_0 I_z$. Связь со средой описывается зависящим от времени гамильтонианом

$$\mathcal{H}_1(t) = A(t)(I_x^2 - I_y^2),$$

где $A(t)$ — случайная функция времени. Для $A(t)$ принимается следующая функция корреляции:

$$\overline{A(t)A(t+\tau)} = \overline{A^2(t)} e^{-|\tau|/\tau_0}.$$

а) Записать $\mathcal{H}_1(t)$ с помощью операторов I^+ и I^- .

б) Вычислить вероятность перехода в единицу времени под действием $\mathcal{H}_1(t)$ из состояния $m = 3/2$ в остальные три m -состояния.

5. Даны условия задачи 4. Предполагая, что в любой момент времени относительные населенности m -состояний можно описать с помощью спиновой температуры, вычислить время спин-решеточной релаксации, обусловленное взаимодействием $\mathcal{H}_1(t)$.

6. В гл. 5, § 8, влияние переменного поля рассматривается в рамках формализма матрицы плотности.

а) Показать, что решения (5.235) верны при малых V .

б) Найти решение для $\langle M_x(t) \rangle$ при больших V , описывающее эффект насыщения.

7. Система имеет три уровня энергии 1, 2 и 3. К системе приложено переменное поле, создающее взаимодействие $V(t) = V \cos \omega t$ с частотой, близкой к резонансной для перехода между уровнями 1 и 2.

а) Написать дифференциальные уравнения для матрицы плотности, аналогичные уравнениям (5.231) и (5.232).

б) Вычислить $\langle M_x(t) \rangle$ в случае, далеком от насыщения, и показать, что ширина резонансной линии зависит от релаксации на уровень 3. (Это эффект уширения линии за счет конечного времени жизни, связанного с переходами на уровень, который непосредственно не относится к данной спектральной линии.)

К главе 6

1. В гл. 6, § 3, установлено, что соотношения (6.276) и (6.31) представляют собой рекуррентные соотношения среди матричных элементов $\langle JM_J \eta | T_{LM} | J' M_J' \eta' \rangle$ для любых возможных значений M_J , M и M_J' при фиксированных значениях J , L , J' , η , η' . Показать для случая $J = J'$, что действительно с помощью этих рекуррентных соотношений все матричные элементы можно выразить через какой-либо один (например, через матричный элемент, для которого $M_J = M_J' = J$).

2. Проверить, что функции $T_{2M}(\mathbf{J})$, приведенные в табл. 4, удовлетворяют коммутационным соотношениям для компонент тензорного оператора T_{2M} с \mathbf{J} .

3. Спин находится в поле аксиально симметричного потенциала. Кроме того, на него действует слабое постоянное магнитное поле. В этом случае гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) - \gamma_n \hbar H I_z.$$

Если $H = 0$, то спин квантуется в соответствии с квадрупольным взаимодействием так, как показано на фиг. 60. Состояния с $m = \pm 1/2$ вырождены. Показать, что в слабом поле H эти состояния расщепляются, а энергия расщепления меняется от значения $\gamma_n \hbar H$, когда z' совпадает с z , до значения $(I + 1/2)\gamma_n \hbar H$, когда z' перпендикулярно z .

4. Имеется гамильтониан и энергетический спектр, определяемые формулами (6.65) и (6.66). К системе приложено перпендикулярно оси z переменное поле $H_x \cos \omega t$. Найти разре-

шенные переходы, их частоты и относительные интенсивности. Получить численные результаты для случаев $I=3/2$ и $I=5/2$.

5. Показать, что заряд e , расположенный в точке x_0, y_0, z_0 , создает градиент поля

$$V_{zz} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{x, y, z=0},$$

равный

$$V_{zz} = e \frac{3z_0^2 - r_0^2}{r_0^5}.$$

6. Имеется ядерный спин $5/2$, связанный электрическим квадрупольным взаимодействием

$$\mathcal{H} = A(I_x^2 - I_y^2).$$

а) Показать, что собственные значения энергии равны $0, \pm 2\sqrt{7}A$.

б) Показать, что собственные функции имеют вид

$$E=0 \begin{cases} \psi_1 = \left(\frac{9}{14}\right)^{1/2} \left[\varphi_{5/2} - \left(\frac{5}{9}\right)^{1/2} \varphi_{-3/2} \right], \\ \psi_2 = \left(\frac{9}{14}\right)^{1/2} \left[\varphi_{-5/2} - \left(\frac{5}{9}\right)^{1/2} \varphi_{3/2} \right], \end{cases}$$

$$E=2(7)^{1/2}A \begin{cases} \psi_3 = \left(\frac{5}{28}\right)^{1/2} \left[\varphi_{5/2} + \left(\frac{14}{5}\right)^{1/2} \varphi_{1/2} + \left(\frac{9}{5}\right)^{1/2} \varphi_{-3/2} \right], \\ \psi_4 = \left(\frac{5}{28}\right)^{1/2} \left[\varphi_{-5/2} + \left(\frac{14}{5}\right)^{1/2} \varphi_{-1/2} + \left(\frac{9}{5}\right)^{1/2} \varphi_{3/2} \right], \end{cases}$$

$$E=-2(7)^{1/2}A \begin{cases} \psi_5 = \left(\frac{5}{28}\right)^{1/2} \left[\varphi_{5/2} - \left(\frac{14}{5}\right)^{1/2} \varphi_{1/2} + \left(\frac{9}{5}\right)^{1/2} \varphi_{-3/2} \right], \\ \psi_6 = \left(\frac{5}{28}\right)^{1/2} \left[\varphi_{-5/2} - \left(\frac{14}{5}\right)^{1/2} \varphi_{-1/2} + \left(\frac{9}{5}\right)^{1/2} \varphi_{3/2} \right], \end{cases}$$

где $\varphi_{5/2}$ — собственная функция I_z с $m=5/2$ и т. д.

в) Показать, что слабое постоянное поле H_0 в направлении z' приводит к расщеплению вырожденного уровня $E=0$; расщепление не зависит от ориентации z' по отношению к осям x, y, z и равно $\gamma_n \hbar H_0 (15/7)$.

7. Доказать, что собственные значения E_1, E_2 и т. д. гамильтониана $\mathcal{H} = A(I_x^2 - I_y^2)$ составляют пары $\pm E_1, \pm E_2$ или равны нулю. (Указание: рассмотреть операцию R , которая переводит ось x в y , а ось y в $-x$.)

К главе 7

1. Вычислить коэффициент C_J , входящий в соотношение (7.41), и получить ответ, аналогичный (7.546).

2. Пользуясь определениями гл. 7, § 2, показать, что по отношению к L_x, L_y и L_z функция $x^2 - y^2$ представляет собой линейную комбинацию компонент T_{2M} .

3. Показать, что выражение (7.66)

$$\mathcal{H}_{IS} = \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \left(\frac{1}{r^3} \right) \frac{2}{5} (3I_x S_x - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$$

следует из выражения (7.65)

$$\mathcal{H}_{IS} = \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \int \frac{1}{r^3} \left[3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \right] x^2 f^2(r) d\tau.$$

4. В гл. 7, § 3, получено выражение для сверхтонкого расщепления в случае изотропного g -фактора электрона. Обобщить этот результат на случай гамильтониана для внешнего поля, имеющего только компоненты x и y :

$$\mathcal{H} = \beta(g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y) + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z - \gamma_n \hbar (H_x I_x + H_y I_y).$$

5. Имеется атом с одним p -электроном, орбитальное движение которого заморожено благодаря воздействию кристаллического поля, подобного полю, создаваемому зарядами, расположенными, как показано на фиг. 62.

Пользуясь теорией возмущений во втором порядке, показать, что интерференция спин-орбитального взаимодействия $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ и взаимодействия $(e/2mc)(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_n + \mathbf{A}_n \cdot \mathbf{p})$ между ядерным моментом и орбитальным движением электрона приводит к эффективному спин-спиновому взаимодействию между ядром и электроном.

6. Имеется один p -электрон с сильной спин-орбитальной связью. В этом случае хорошими квантовыми числами являются J и M_J . Гамильтониан взаимодействия ядерного момента с орбитальным движением электрона имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_n + \mathbf{A}_n \cdot \mathbf{p}),$$

где $\mathbf{A}_n = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \times \mathbf{r}/r^3$ — векторный потенциал, создаваемый ядром.

а) Пользуясь теоремой Вигнера — Эккарта, показать, что для диагональных по электронным квантовым числам J матричных элементов этот гамильтониан совпадает с эффективным гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}} = A_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{I},$$

где A_J — постоянный при фиксированном J коэффициент, не зависящий от M_J .

б) Найти A_J для состояния с $J=3/2$.

А. Теорема об экспоненциальных операторах

Рассмотрим экспоненциальные функции операторов A и B и обозначим коммутатор этих операторов через C :

$$C \equiv [A, B]. \quad (A.1)$$

Теорему можно сформулировать следующим образом: если операторы A и B коммутируют с C , то

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-C/2} \quad (A.2)$$

или

$$e^{A+B} = e^B e^A e^{C/2}. \quad (A.3)$$

Мы докажем равенство (A.2).

Для доказательства удобно ввести в рассмотрение функцию $e^{\lambda(A+B)}$. Будем искать такую функцию $G(\lambda)$, для которой справедливо соотношение

$$e^{\lambda(A+B)} = e^{\lambda A} e^{\lambda B} G(\lambda). \quad (A.4)$$

Составим дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет функция $G(\lambda)$. Это дифференциальное уравнение, очевидно, будет определять изменение величины $e^{\lambda(A+B)}$ при малых изменениях λ . Величину e^{A+B} можно найти, интегрируя дифференциальное уравнение по λ в пределах от $\lambda=0$ до $\lambda=1$.

Дифференцируя обе части равенства (A.4) по λ , получаем

$$(A+B) e^{\lambda(A+B)} = e^{\lambda A} (A+B) e^{\lambda B} G(\lambda) + e^{\lambda A} e^{\lambda B} \frac{dG}{d\lambda}. \quad (A.5)$$

Используя (A.4) и умножая слева на $e^{-\lambda B} e^{-\lambda A}$, мы можем переписать (A.5) в виде

$$e^{-\lambda B} e^{-\lambda A} B e^{\lambda A} e^{\lambda B} G - B G = \frac{dG}{d\lambda}. \quad (A.6)$$

Вычислим величину

$$e^{-\lambda A} B e^{\lambda A} \equiv R(\lambda). \quad (A.7)$$

Для этого продифференцируем обе части (A.7) по λ ; получаем

$$e^{-\lambda A} (BA - AB) e^{\lambda A} = \frac{dR}{d\lambda} = -C, \quad (A.8)$$

поскольку оператор $AB - BA = C$ коммутирует с A .

Интегрируя (A.8), находим

$$R(\lambda) = -C\lambda + \text{const}. \quad (A.9)$$

Постоянная интегрирования легко определяется из равенства (A.7), которое при $\lambda=0$ дает $R(0) = B$. Следовательно,

$$R(\lambda) = -C\lambda + B. \quad (A.10)$$

Подставляя (A.10) в (A.6) и учитывая коммутативность операторов C и B , получаем

$$-\lambda C G = \frac{dG}{d\lambda}, \quad (A.11)$$

откуда следует

$$G = e^{-(\lambda^2 C/2 + \text{const})}. \quad (A.12)$$

Константа в этом выражении равна нулю, поскольку из равенства (A.4) получаем $G(0) = 1$. Следовательно,

$$e^{(A+B)} = e^A e^B e^{-C/2}, \quad (A.13)$$

что и требовалось доказать.

Б. Некоторые новые выражения для восприимчивости¹⁾

Величина χ'' определяется выражением (2.140). В литературе часто встречается другое выражение для χ'' , позволяющее другим способом вычислять моменты линии поглощения. Это выражение можно получить из (2.140)

$$\chi'' = \frac{\hbar \omega \pi}{k T Z} \sum_{a,b} e^{-E_a/kT} |a|\mu_x|b|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar \omega), \quad (B.1)$$

если воспользоваться интегральным представлением δ -функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix\tau} d\tau. \quad (B.2)$$

Подставляя в (B.1), находим

$$\chi''(\omega) = \frac{\hbar \omega}{2k T Z} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{E_a, E_b} e^{-E_a/kT} (a|\mu_x|b)(b|\mu_x|a) e^{i(E_a - E_b - \hbar \omega)\tau} d\tau. \quad (B.3)$$

После введения вместо τ новой переменной интегрирования t , имеющей размерность времени

$$\frac{t}{\hbar} = \tau, \quad (B.4)$$

¹⁾ Для чтения этого приложения необходимо знакомство с содержанием гл. 2, 3 и 5.

получим

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega}{2kTZ} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a,b} e^{-E_a/kT} (a|\mu_x|b)(b|\mu_x|a) e^{i(E_a-E_b)t/\hbar} e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{Б.5})$$

Это выражение можно записать в более компактном виде, если учесть, что состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ являются собственными функциями гамильтониана \mathcal{H} . Тогда

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega}{2kTZ} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{a,b} (a|e^{-\mathcal{H}/kT} e^{i(\mathcal{H}t/\hbar)} \mu_x e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t} |b\rangle (b|\mu_x|a) e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{Б.6})$$

Сумма по a и b , очевидно, представляет собой след. Поэтому

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega}{2kTZ} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Sp}[e^{-\mathcal{H}/kT} e^{i(\mathcal{H}t/\hbar)} \mu_x e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t} \mu_x] e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{Б.7})$$

В высокотемпературном приближении величину $\exp(-\mathcal{H}/kT)$ заменяем единицей. Вводя в рассмотрение оператор $\mu_x(t)$, определяемый выражением

$$\mu_x(t) = e^{i(\mathcal{H}t/\hbar)} \mu_x e^{-i(\mathcal{H}t/\hbar)}, \quad (\text{Б.8})$$

мы можем записать (Б.7) в виде

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega}{2kTZ} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Sp}[\mu_x(t) \mu_x] e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{Б.9})$$

Величина $\text{Sp}[\mu_x(t) \mu_x]$ представляет собой функцию корреляции. Поэтому из выражения (Б.9) следует, что величина $\chi''(\omega)$ является трансформантой Фурье этой функции.

Используя выражение для $\chi''(\omega)$, легко показать, что при отбрасывании дипольных членов C , D , E и F (см. гл. 3) получается выражение, определяющее поглощение только на лармовской частоте, а учет этих членов приводит к появлению поглощения на частотах 0 и $2\omega_0$.

Выражение (Б.9) позволяет также в очень компактном виде записать выражение для функции $f(\omega)$, описывающей форму линии поглощения:

$$f(\omega) = \frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \frac{1}{2kTZ} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Sp}[\mu_x(t) \mu_x] e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{Б.10})$$

Докажем теперь другую интересную теорему. Для этого применим преобразование Фурье к обеим частям равенства (Б.10); получим

$$\frac{1}{2kTZ} \text{Sp}[\mu_x(t) \mu_x] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (\text{Б.11})$$

Полагая здесь $t=0$, находим

$$\frac{1}{2kTZ} \text{Sp}[\mu_x(0) \mu_x] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega. \quad (\text{Б.12})$$

Дифференцируя равенство (Б.11) n раз по t и полагая затем $t=0$, получаем

$$\frac{1}{2kTZ} \frac{d^n}{dt^n} \text{Sp}[\mu_x(t) \mu_x] |_{t=0} = \frac{(i)^n}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n f(\omega) d\omega. \quad (\text{Б.13})$$

Это равенство позволяет получить компактное выражение, определяющее n -й момент функции $f(\omega)$:

$$\langle \omega^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega} = \frac{(i)^{-n} (d^n/dt^n) \text{Sp}[\mu_x(t) \mu_x] |_{t=0}}{\text{Sp}[\mu_x(0) \mu_x]}. \quad (\text{Б.14})$$

Для иллюстрации выведем выражение для второго момента $\langle \omega^2 \rangle$. После выполнения дифференцирования $\mu_x(t)$ получаем

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \text{Sp}[e^{i(\mathcal{H}t/\hbar)} \mu_x e^{-i(\mathcal{H}t/\hbar)} \mu_x] &= \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \text{Sp}\{e^{i(\mathcal{H}/\hbar)t} [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mu_x]] e^{-i(\mathcal{H}/\hbar)t} \mu_x\} = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \text{Sp}\{e^{i(\mathcal{H}t/\hbar)} [\mathcal{H}, \mu_x] e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}t} [\mathcal{H}, \mu_x]\}, \end{aligned} \quad (\text{Б.15})$$

откуда находим

$$\langle \omega^2 \rangle = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Sp}[\mathcal{H}, \mu_x]^2}{\text{Sp}(\mu_x^2)}. \quad (\text{Б.16})$$

Этот метод позволяет очень просто получать выражения для моментов более высоких порядков. Отметим, что все нечетные моменты оказываются равными нулю в соответствии с тем, что $f(\omega)$ является четной функцией ω .

До сих пор, за исключением предположения о применимости высокотемпературного приближения, мы не накладывали никаких

ограничений на свойства гамильтониана. Предположим теперь, что гамильтониан состоит из зеемановского члена \mathcal{H}_z и коммутирующего с \mathcal{H}_z члена \mathcal{H}_p , который часто представляет собой возмущение. В качестве \mathcal{H}_p , например, можно рассматривать члены A и B дипольного взаимодействия. Тогда, поскольку \mathcal{H}_p и \mathcal{H}_z коммутируют,

$$\begin{aligned}\mu_x(t) &= e^{(i/\hbar)(\mathcal{H}_z + \mathcal{H}_p)t} \mu_x e^{-(i/\hbar)(\mathcal{H}_z + \mathcal{H}_p)t} = \\ &= e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} e^{-i\omega_0 I_z t} \mu_x e^{i\omega_0 I_z t} e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} = \\ &= e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} (\mu_x \cos \omega_0 t + \mu_y \sin \omega_0 t) e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_p t},\end{aligned}\quad (\text{Б.17})$$

где мы воспользовались равенством (2.57). Отсюда следует

$$\begin{aligned}\text{Sp}[\mu_x(t)\mu_x] &= \cos \omega_0 t \text{Sp}[e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_x e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_x] + \\ &+ \sin \omega_0 t \text{Sp}[e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_y e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_x].\end{aligned}\quad (\text{Б.18})$$

Если величина \mathcal{H}_p инвариантна относительно поворота вокруг оси x или y на 180° (что обычно имеет место), то второй член в правой части (Б.18) равен нулю. В этом можно убедиться, если вычислить след в системе координат $x' = x$, $y' = -y$, $z' = -z$, которая получается после поворота на 180° вокруг оси x . Поскольку, согласно нашему предположению, $\mathcal{H}_p = \mathcal{H}'_p$, находим

$$\begin{aligned}\text{Sp}(e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_y e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_x) &= \text{Sp}(e^{(i/\hbar)\mathcal{H}'_p t} (-\mu_{y'}) e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}'_p t} \mu_{x'}) = \\ &= -\text{Sp}(e^{(i/\hbar)\mathcal{H}'_p t} \mu_{y'} e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}'_p t} \mu_{x'}).\end{aligned}\quad (\text{Б.19})$$

Последний след, очевидно, совпадает с исходным и в то же время отличается от него знаком. Следовательно, он равен нулю. В соответствии с этим функцию корреляции можно записать в виде

$$\text{Sp}(\mu_x(t)\mu_x) = \cos \omega_0 t \text{Sp}(e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_x e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_x). \quad (\text{Б.20})$$

Поскольку эта величина равна трансформанте Фурье функции $f(\omega)$, отсюда следует, что переходное поведение определяется функцией $\cos \omega_0 t$, умноженной на функцию, представляющую собой огибающую.

Если определить величину $\mu_x^*(t)$ равенством

$$\mu_x^*(t) = e^{(i/\hbar)\mathcal{H}_p t} \mu_x e^{-(i/\hbar)\mathcal{H}_p t}, \quad (\text{Б.21})$$

то огибающая будет иметь вид $\text{Sp}(\mu_x^*(t)\mu_x)$.

Представим теперь функцию $\cos \omega_0 t$ в виде суммы двух экспонент, соответствующих частотам $+\omega_0$ и $-\omega_0$:

$$\cos \omega_0 t = \frac{1}{2} [e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}], \quad (\text{Б.22})$$

и обозначим вклад в функцию $f(\omega)$ от частоты $+\omega_0$ через $f_+(\omega)$. Тогда

$$f_+(\omega) = \frac{1}{4kTZ} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Sp}(\mu_x^*(t)\mu_x) e^{+i\omega_0 t} e^{-i\omega t} dt; \quad (\text{Б.23})$$

после применения преобразования Фурье к обеим частям равенства (Б.23) получим

$$\frac{1}{4kTZ} e^{+i\omega_0 t} \text{Sp}(\mu_x^*(t)\mu_x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f_+(\omega) e^{+i\omega t} d\omega, \quad (\text{Б.24})$$

или

$$\frac{1}{4kTZ} \text{Sp}(\mu_x^*(t)\mu_x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f_+(\omega) e^{i(\omega - \omega_0)t} d\omega. \quad (\text{Б.25})$$

Дифференцируя обе части этого равенства, находим

$$\frac{(d^n/dt^n) [\text{Sp}(\mu_x^*(t)\mu_x)]_{t=0}}{\text{Sp}(\mu_x^*(0)\mu_x)} = (i)^n \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^n f_+(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} f_+(\omega) d\omega} = i^n \langle (\omega - \omega_0)^n \rangle. \quad (\text{Б.26})$$

Это выражение определяет n -й момент относительно частоты ω_0 . В этом выводе мы исключили экспоненциальный член, соответствующий частоте $-\omega_0$; включение этого члена привело бы к появлению слишком большого вклада в величину $\langle (\omega - \omega_0)^n \rangle$.

Точно так же, как при выводе равенства (Б.15), находим теперь

$$\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Sp}([\mathcal{H}_p, \mu_x]^2)}{\text{Sp}\mu_x^2} \quad (\text{Б.27})$$

и

$$\langle \omega - \omega_0 \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\text{Sp}([\mathcal{H}_p, \mu_x]\mu_x)}{\text{Sp}\mu_x^2}. \quad (\text{Б.28})$$

Последняя величина равна нулю, если оператор \mathcal{H}_p состоит из членов A и B , приведенных в гл. 3.

В. Вывод функции корреляции для поля, случайным образом принимающего значения $\pm h_0$

Предположим, что поле случайным образом принимает только два значения $\pm h_0$, которые обозначим индексами 1 и 2. Следовательно,

$$+h_0 = H_1, \quad -h_0 = H_2. \quad (\text{B.1})$$

Нам нужно найти функцию корреляции

$$G(\tau) = \overline{H(t)H(t+\tau)}, \quad (\text{B.2})$$

где черта означает усреднение по ансамблю.

Если в момент времени $t=0$ поле имеет значение H_1 , то для одного из членов ансамбля можно написать

$$H(0)H(\tau) = H_1[P_1(\tau)H_1 + P_2(\tau)H_2], \quad (\text{B.3})$$

где $P_1(\tau)$ и $P_2(\tau)$ могут быть равными нулю или единице в зависимости от того, какое значение (H_1 или H_2) принимает поле в момент времени τ . Теперь усредним выражение (B.3) по ансамблю для различных путей изменения поля. При этом величины $P_1(\tau)$ и $P_2(\tau)$ заменяются их средними по ансамблю значениями $p_1(\tau)$ и $p_2(\tau)$, представляющими собой вероятности того, что в ансамбле, в котором при $\tau=0$ поле имело значение H_1 , в момент времени τ оно примет значение H_1 или H_2 .

Таким образом, имеем

$$\overline{H(0)H(\tau)} = H_1[H_1p_1(\tau) + H_2p_2(\tau)]. \quad (\text{B.4})$$

Здесь, конечно, предполагается, что при $\tau=0$ $H(\tau) = H_1$, так что при $\tau \rightarrow 0$ $p_1(\tau) \rightarrow 1$, а $p_2(\tau) \rightarrow 0$.

Если в начальный момент $\tau=0$ поле имеет значение H_2 (что одинаково вероятно), то выражение для функции корреляции будет отличаться от приведенного только перестановкой индексов 1 и 2.

Предположим, что изменение во времени вероятностей p_1 и p_2 определяется уравнениями вида

$$\frac{dp_1}{d\tau} = W(p_2 - p_1), \quad \frac{dp_2}{d\tau} = W(p_1 - p_2). \quad (\text{B.5})$$

Это задача о «нормальных колебаниях», решение которой можно найти, пользуясь подстановкой

$$\begin{aligned} p_1(\tau) + p_2(\tau) &= \text{const} \quad (=1 \text{ по условию нормировки}), \\ p_1(\tau) - p_2(\tau) &= Ce^{-2W\tau}, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

где $C = p_1(0) - p_2(0) = p_1(0)$. Поскольку $p_2(0)$ обращается в нуль, а $p_1(0) = 1$, имеем $C = 1$.

Используя выражение (B.1), (B.4) и (B.6), находим

$$\overline{H(0)H(\tau)} = H_1[H_1p_1(\tau) + p_2(\tau)H_2] = h_0^2 e^{-2W\tau}. \quad (\text{B.7})$$

Такой же результат для $\overline{H(0)H(\tau)}$ получается, если в момент $\tau=0$ поле имеет значение H_2 . Чтобы получить окончательное среднее значение по ансамблю, нужно учесть эти два случая с одинаковым весом (т. е. усреднить результат по начальным значениям поля). Это среднее значение мы обозначим двойной чертой сверху, так как усреднение производится как по ансамблю начальных условий, так и по ансамблю различных путей изменения поля при данных начальных условиях. Тогда

$$\overline{\overline{H(0)H(\tau)}} = h_0^2 e^{-2W\tau} = G(\tau).$$

Это и есть та самая функция корреляции с временем корреляции τ_0 , определяемым соотношением $2W \approx 1/\tau_0$, которая фигурирует в гл. 5.

Г. Теорема, следующая из теории возмущений

В этом приложении мы выведем из теории возмущений теорему, имеющую широкое применение в магнитном резонансе. Эта теорема тесно связана с применением второго порядка теории возмущений, причем она особенно полезна в тех случаях, когда имеется вырождение. Типичная ситуация, в которой применяется эта теорема, возникает при вычислении сдвига g -фактора в гл. 7, § 2. В этом случае гамильтониан состоит из трех частей

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (\text{Г.1})$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \frac{p^2}{2m} + V_0 + V_1, \\ \mathcal{H}_1 &= 2\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}, \\ \mathcal{H}_2 &= \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}. \end{aligned} \quad (\text{Г.2})$$

Поскольку \mathcal{H}_0 не содержит спиновых переменных, его собственные состояния можно представить в виде произведений орбитальной и спиновой функций. Введем обозначения l для орбитальных квантовых чисел и α для спиновых квантовых чисел. Тогда

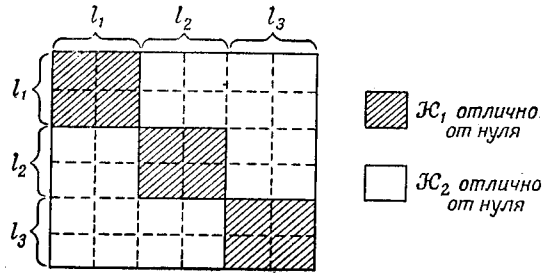
$$\mathcal{H}_0 |l\alpha\rangle = E_l |l\alpha\rangle. \quad (\text{Г.3})$$

Состояния с данным l вырождены по спиновым квантовым числам. Гамильтониан \mathcal{H}_1 снимает спиновое вырождение. Так как \mathcal{H}_1 зависит только от спиновых переменных, он не имеет

матричных элементов, связывающих различные орбитальные состояния. Поэтому

$$(l\alpha | \mathcal{H}_1 | l'\alpha') = \delta_{ll'} (l\alpha | \mathcal{H}_1 | l'\alpha'). \quad (\Gamma.4)$$

В общем случае матричные элементы \mathcal{H}_1 между состояниями $|l\alpha\rangle$ и $|l'\alpha'\rangle$ при $\alpha \neq \alpha'$ не равны нулю. Следовательно, взаимодействие \mathcal{H}_1 дает группу субматриц $(l\alpha | \mathcal{H}_1 | l'\alpha')$, которые можно диагонализировать. В данном случае это матрицы второго ранга, так как спин равен $1/2$, и диагонализация проводится легко.



Фиг. 81. Матрица гамильтониана.

Отмечены области, где матричные элементы \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 отличны от нуля. Квантовые числа l_1, l_2, l_3 относятся к различным собственным значениям \mathcal{H}_0 .

Затруднения вызывает гамильтониан \mathcal{H}_2 , так как он имеет недиагональные по l матричные элементы. С другой стороны, благодаря тому, что орбитальное движение заморожено, диагональные по l матричные элементы \mathcal{H}_2 обращаются в нуль:

$$(l\alpha | \mathcal{H}_2 | l'\alpha') = 0. \quad (\Gamma.5)$$

Схематически матрицу гамильтониана можно представить себе так, как показано на фиг. 81, где отмечены области, в которых одна из частей гамильтониана имеет не равные нулю матричные элементы.

Описанный ниже метод, в сущности, состоит в преобразовании, которое уменьшает величину недиагональных по l матричных элементов \mathcal{H}_2 и приводит к появлению добавочных диагональных по l матричных элементов. При этом состояния с разными l оказываются как бы несвязанными, что позволяет опять иметь дело только с субматрицами, диагональными по l .

Формально основные черты этого метода можно представить себе следующим образом. Имеется полный набор базисных функций $\psi_{l\alpha}$, при котором, однако, у \mathcal{H}_2 возникают нежелательные матричные элементы между состояниями с различными l . Нуж-

но найти другой набор функций $\phi_{l\alpha}$, связанный с исходным набором преобразованием

$$\phi_{l\alpha} = e^{iS} \psi_{l\alpha}, \quad (\Gamma.6)$$

где S — эрмитов оператор, для которого недиагональные по l матричные элементы \mathcal{H}_2 будут значительно меньше. С новым набором базисных функций ϕ матричные элементы гамильтониана выражаются следующим образом:

$$\int \phi_{l\alpha}^* \mathcal{H} \phi_{l'\alpha'} d\tau d\tau_s, \quad (\Gamma.7)$$

где $d\tau$ соответствует интегрированию по пространственным переменным, а $d\tau_s$ — суммированию по спиновым переменным. Используя преобразование (Г.6) и эрмитовость оператора S , получаем

$$\int \phi_{l\alpha}^* \mathcal{H} \phi_{l'\alpha'} d\tau d\tau_s = \int \psi_{l\alpha}^* e^{-iS} \mathcal{H} e^{iS} \psi_{l'\alpha'} d\tau d\tau_s = (l\alpha | e^{-iS} \mathcal{H} e^{iS} | l'\alpha'). \quad (\Gamma.8)$$

Здесь для матричных элементов, вычисляемых с помощью функций ψ , применено обозначение $|l\alpha\rangle$. Из соотношения (Г.8) видно, что вместо преобразования функций можно говорить о преобразовании гамильтониана в следующей форме:

$$\mathcal{H}' = e^{-iS} \mathcal{H} e^{iS}. \quad (\Gamma.9)$$

Теперь нужно так определить эрмитов оператор S , чтобы гамильтониан \mathcal{H}' не имел недиагональных по l матричных элементов.

По-видимому, S должен быть малым, так как у исходного гамильтониана \mathcal{H} недиагональные по l матричные элементы невелики. Поэтому экспоненты в выражении (Г.9) можно разложить в ряды и оставить только первые члены. Тогда

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= e^{-iS} \mathcal{H} e^{iS} = \left(1 - iS - \frac{S^2}{2!} + \dots\right) \mathcal{H} \left(1 + iS - \frac{S^2}{2!} + \dots\right) = \\ &= \mathcal{H} + i[\mathcal{H}, S] + \left[S\mathcal{H}S - \frac{S^2}{2} \mathcal{H} - \frac{\mathcal{H}S^2}{2}\right] = \\ &= \mathcal{H} + i[\mathcal{H}, S] - \frac{1}{2} [[\mathcal{H}, S], S]. \end{aligned} \quad (\Gamma.10)$$

Подставив в это выражение $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$, постараемся выбрать S так, чтобы \mathcal{H}_2 уничтожилось. Выпишем (Г.10) подробнее:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + i[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, S] + \\ &+ i[\mathcal{H}_2, S] - \frac{1}{2} [S[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, S]]. \end{aligned} \quad (\Gamma.11)$$

Третий член в правой части можно исключить, положив

$$\mathcal{H}_2 + i[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, S] = 0. \quad (\text{Г.12})$$

Тогда имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + i[\mathcal{H}_2, S] + \frac{i^2}{2} [[\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, S], S] + \\ + \frac{i^2}{2} [[\mathcal{H}_2, S], S]. \end{aligned} \quad (\text{Г.13})$$

Если \mathcal{H}_2 равно нулю, то S также обращается в нуль. Следовательно, можно ожидать, что S будет порядка \mathcal{H}_2 , а последний член порядка \mathcal{H}_2^3 . Пренебрегая им и используя (Г.12), получаем

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \frac{i}{2} [\mathcal{H}_2, S]. \quad (\text{Г.14})$$

Чтобы найти явный вид оператора S , выпишем условие (Г.12) в матричной форме. Вспоминая, что \mathcal{H}_1 не имеет матричных элементов между состояниями с различными l , а \mathcal{H}_2 имеет только недиагональные по l матричные элементы, найдем

$$\begin{aligned} (l\alpha | \mathcal{H}_2 | l'\alpha') + i \sum_{l'', \alpha''} (l\alpha | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 | l''\alpha'') (l''\alpha'' | S | l'\alpha') - \\ - (l\alpha | S | l''\alpha'') (l''\alpha'' | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 | l'\alpha') = 0. \end{aligned} \quad (\text{Г.15})$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} (l\alpha | \mathcal{H}_2 | l'\alpha') + i(E_l - E_{l'}) (l\alpha | S | l'\alpha') + \\ + i \sum_{\alpha} (l\alpha | \mathcal{H}_1 | l\alpha'') (l\alpha'' | S | l'\alpha') - \\ - i(l\alpha | S | l'\alpha'') (l'\alpha'' | \mathcal{H}_1 | l'\alpha') = 0. \end{aligned} \quad (\text{Г.16})$$

Если $l \neq l'$, то можно пренебречь членами, содержащими \mathcal{H}_1 , по сравнению с матричным элементом, который умножается на $E_l - E_{l'}$. В этом случае

$$(l\alpha | S | l'\alpha') = \frac{1}{i} \frac{(l\alpha | \mathcal{H}_2 | l'\alpha')}{(E_{l'} - E_l)}. \quad (\text{Г.17})$$

Если $l = l'$, то соотношение (Г.16) принимает вид

$$\sum_{\alpha''} (l\alpha | \mathcal{H}_1 | l\alpha'') (l\alpha'' | S | l\alpha') = \sum_{\alpha''} (l\alpha | S | l\alpha'') (l\alpha'' | \mathcal{H}_1 | l\alpha'). \quad (\text{Г.18a})$$

Это соотношение легко удовлетворить, полагая

$$(l\alpha | S | l\alpha'') = 0. \quad (\text{Г.18б})$$

Следовательно, S не имеет диагональных по l матричных элементов. [Из (Г.17) и (Г.18б) видно, что $(l\alpha | S | l'\alpha') = (l'\alpha' | S | l\alpha)^*$,

где звездочка означает комплексное сопряжение. Поэтому при таком определении S — эрмитов оператор.] Используя (Г.17), (Г.14), найдем матричные элементы \mathcal{H}' между состояниями $|l\alpha\rangle$ и $|l'\alpha'\rangle$. Сначала заметим, что если $l \neq l'$, то

$$(l\alpha | \mathcal{H}' | l'\alpha') = \frac{i}{2} (l\alpha | [\mathcal{H}_2, S] | l'\alpha'), \quad (\text{Г.19})$$

поскольку \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}_1 диагональны по l . Таким образом,

$$\begin{aligned} (l\alpha | \mathcal{H}' | l'\alpha') = \frac{i}{2} \sum_{l'', \alpha''} [(l\alpha | \mathcal{H}_2 | l''\alpha'') (l''\alpha'' | S | l'\alpha') - \\ - (l\alpha | S | l''\alpha'') (l''\alpha'' | \mathcal{H}_2 | l'\alpha')] = \\ = \frac{1}{2} \sum_{l'', \alpha''} (l\alpha | \mathcal{H}_2 | l''\alpha'') (l''\alpha'' | \mathcal{H}_2 | l'\alpha') \left[\frac{1}{E_{l'} - E_{l''}} + \frac{1}{E_{l''} - E_l} \right]. \end{aligned} \quad (\text{Г.20})$$

Следовательно, недиагональные матричные элементы выражаются через отношение \mathcal{H}_2 к разности между собственными значениями \mathcal{H}_0 ; в этом смысле состояния с разными l можно считать „несвязанными“. Диагональные по l матричные элементы также изменяются. Пользуясь соотношениями (Г.14) и (Г.17), получаем для них следующее выражение:

$$\begin{aligned} (l\alpha | \mathcal{H}' | l\alpha') = (l\alpha | \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \frac{i}{2} [\mathcal{H}_2, S] | l\alpha') = \\ = E_l \delta_{\alpha\alpha'} + (l\alpha | \mathcal{H}_1 | l\alpha') + \\ + \frac{i}{2} \sum_{l'', \alpha''} [(l\alpha | \mathcal{H}_2 | l''\alpha'') (l''\alpha'' | S | l\alpha') - \\ - (l\alpha | S | l''\alpha'') (l''\alpha'' | \mathcal{H}_2 | l\alpha')] = E_l \delta_{\alpha\alpha'} + (l\alpha | \mathcal{H}_1 | l\alpha') + \\ + \sum_{l'', \alpha''} \frac{(l\alpha | \mathcal{H}_2 | l''\alpha'') (l''\alpha'' | \mathcal{H}_2 | l\alpha')}{E_l - E_{l''}}. \end{aligned} \quad (\text{Г.21})$$

Когда $\alpha = \alpha'$, члены в (Г.21), включающие \mathcal{H}_2 , совпадают с поправкой к энергии, вычисленной во втором порядке теории возмущений. Однако данное выражение справедливо также при $\alpha \neq \alpha'$. В связи с этим подчеркнем, что обычно в теории возмущений при наличии вырождения находят в нулевом порядке собственные функции, не содержащие недиагональных матричных элементов, относящихся к данному, вырожденному уровню. В описанном методе не накладывается таких ограничений на базисные функции $|l\alpha\rangle$. Если квантовые числа α выбраны так, что возникают матричные элементы $(l\alpha | \mathcal{H}' | l\alpha')$ между состояниями с различными α , то нужно просто диагонализировать

матрицу $(l\alpha|\mathcal{H}'|l\alpha')$, определенную выражением (Г.21). В заключение заметим, что часть, включающая \mathcal{H}_2 , в хорошем приближении эквивалентна добавлению к гамильтониану $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ диагональных по l матричных элементов вида

$$\sum_{l', \alpha''} \frac{(l\alpha|\mathcal{H}_2|l'\alpha'')(l'\alpha''|\mathcal{H}_2|l\alpha')}{E_l - E_{l'}}$$

и пренебрежению связью между состояниями с разными l .

Д. Высокотемпературное приближение

В различных местах в тексте используется высокотемпературное приближение. Например, на стр. 74 в гл. 3 экспоненты в выражении для $\chi''(\omega)$ заменяются единицей:

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi\hbar\omega}{kTZ} \sum_{a,b} e^{-E_a/kT} |(a|\mu_x|b)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega), \quad (\text{Д.1})$$

где

$$Z = \sum_a e^{-E_a/kT}$$

— статистическая сумма. Поскольку E_a — энергия системы из N частиц, ее значение меняется в пределах от $-N\gamma\hbar H_0 I$ до $+N\gamma\hbar H_0 I$, если учитывать только зеемановскую энергию. Конечно, энергия равна $-N\gamma\hbar H_0 I$ только в том случае, когда все спины находятся в состоянии с $m=I$, что чрезвычайно маловероятно в статистическом смысле. Однако можно ожидать, что наиболее вероятное значение E_a составляет $|E_a| \approx \sqrt{N\gamma\hbar H_0 I}$, если N спинов имеют случайные значения m . Поскольку для типичного образца $N \approx 10^{23}$, приближение $E_a/kT \ll 1$ вызывает недоумение.

Вместе с тем очевидно, что ни один из спинов не взаимодействует со многими другими спинами, поэтому при вычислении χ'' нет необходимости рассматривать 10^{23} спинов. Таким образом, утверждение о том, что нужно учитывать 10^{23} спинов, является просто фикцией. В конце концов, при достаточно сильном внешнем поле можно описать поглощение, рассматривая только один спин.

Следовательно, можно положить, что высокотемпературное приближение применимо, если энергия *одного* спина меньше kT . Посмотрим теперь, как показать это более строго. Рассмотрим простой случай N одинаковых невзаимодействующих спинов и будем считать, что те же аргументы применимы в случае взаимодействующих спинов при условии, что эффективное взаимо-

действие пары спинов меньше kT , т. е. в образце нет сильных внутренних магнитных полей, таких, как в ферромагнетиках.

В случае невзаимодействующих спинов в качестве точных квантовых чисел можно выбрать индивидуальные спиновые квантовые числа m_1, m_2, \dots, m_N . Тогда для энергии E_a получим

$$E_a = -\gamma\hbar H_0 \sum_{j=1}^N m_j = -\hbar\omega_0 M, \quad (\text{Д.2})$$

где ω_0 — ларморовская частота, а $M = \sum_j m_j$. Волновые функции $|a\rangle$ и операторы μ_x определяются выражениями

$$|a\rangle = |m_1, m_2, \dots, m_N\rangle, \quad (\text{Д.3})$$

$$\mu_x = \sum_j \mu_{xj}. \quad (\text{Д.4})$$

Тогда

$$\begin{aligned} |(a|\mu_x|b)|^2 &= \left(a \left| \sum_j \mu_{xj} \right| b\right) \left(b \left| \sum_k \mu_{xk} \right| a\right) = \\ &= \sum_{j,k} (a|\mu_{xj}|b)(b|\mu_{xk}|a). \end{aligned} \quad (\text{Д.5})$$

Поскольку μ_{xj} содержат переменные только одного ядра, из определения (Д.3) мы видим, что в (Д.5) остаются только члены с $j=k$. Поэтому

$$|(a|\mu_x|b)|^2 = \sum_j (m_1, m_2, \dots, m_j \dots | \mu_{xj} | m_1, m_2, \dots, m'_j, \dots)^2, \quad (\text{Д.6})$$

откуда получаем

$$\begin{aligned} \chi''(\omega) &= \frac{\pi\hbar\omega}{kTZ} \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_j, \dots, m_N \\ m'_j}} e^{\hbar\omega_0 M/kT} \times \\ &\times \sum_j |(m_1, m_2, \dots, m_j \dots | \mu_{xj} | m_1, m_2, \dots, m'_j, \dots)|^2 \times \\ &\times \delta[\hbar\omega_0(m_j - m'_j) - \hbar\omega]. \end{aligned} \quad (\text{Д.7})$$

Если определить m как $m = M - m_j$, то

$$e^{\hbar\omega_0 M/kT} = e^{\hbar\omega_0 m/kT} e^{\hbar\omega_0 m_j/kT}. \quad (\text{Д.8})$$

Теперь, пользуясь тем, что $(m_1, m_2, \dots, m_j, \dots | \mu_{xj} | m_1, m_2, \dots, \dots, m'_j, \dots) = (m_j | \mu_{xj} | m'_j)$, вместо (Д.7) получаем

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{k T Z} \sum_{m_1, m_2, \dots, m_{j-1}, m_{j+1}, \dots} e^{m \hbar \omega_0 / k T} \times \\ \times \sum_{j, m_j, m'_j} e^{m_j \hbar \omega_0 / k T} |(m_j | \mu_{xj} | m'_j)|^2 \delta[\hbar \omega_0 (m_j - m'_j) - \hbar \omega]. \quad (\text{Д.9})$$

Здесь использовано то обстоятельство, что сумма по $N-1$ переменным, исключая m_j , не зависит от j , так как все спины одинаковы. Но

$$Z = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_{j-1}, m_{j+1}, \dots} e^{m \hbar \omega_0 / k T} \sum_{m_j} e^{m_j \hbar \omega_0 / k T}. \quad (\text{Д.10})$$

Если теперь $I \hbar \omega_0 \ll k T$, то экспоненту с m_j можно заменить единицей, что дает

$$\sum_{m_j} e^{m_j \hbar \omega_0 / k T} = (2I + 1). \quad (\text{Д.11})$$

Следовательно,

$$Z = (2I + 1) \sum_{m_1, m_2, \dots, m_{j-1}, m_{j+1}, \dots} e^{m \hbar \omega_0 / k T} = (2I + 1) Z(N - 1),$$

где $Z(N - 1)$ — статистическая сумма $N - 1$ частиц. Теперь сумма

$$\sum e^{m \hbar \omega_0 / k T}$$

в числителе и знаменателе (Д.9) сокращается, и для χ'' мы получаем выражение

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{(2I + 1) k T} \sum_{j=1}^N \sum_{m_j, m'_j} |(m_j | \mu_{xj} | m'_j)|^2 \delta[\hbar \omega_0 (m_j - m'_j) - \hbar \omega]. \quad (\text{Д.12})$$

Перепишем это выражение в другой форме, содержащей состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$. Для этого заметим, что

$$\sum_{m_1, m_2, \dots, m_j, \dots, m_N} |(m_1, m_2, \dots, m_j, \dots | \mu_{xj} | m_1, m_2, \dots, m'_j, \dots)|^2 = \\ = (2I + 1)^{N-1} \sum_{m_j, m'_j} |(m_j | \mu_{xj} | m'_j)|^2; \quad (\text{Д.13})$$

поэтому

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{(2I + 1)^N k T} \sum_{a, b} |(a | \mu_x | b)|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar \omega). \quad (\text{Д.14})$$

Но это как раз тот результат, который получается при замене в (Д.1) всех экспонент единицами.

В данном рассмотрении нигде не предполагалось, что $|E_a| \ll k T$. Более того, в этом отношении не делалось никаких приближений. Единственное приближение состояло в том, что статистическую сумму для N спинов мы представили в виде произведения статистической суммы для $N - 1$ спина на $(2I + 1)$.

Аналогичное положение возникает в целом ряде других случаев, когда используется высокотемпературное приближение. Суть дела состоит в том, что хотя формально энергия соответствует большому числу N спинов, фактически всегда играет роль только малое число спинов. Поэтому ограничения на температуру, появляющиеся в связи с тем, что $N \approx 10^{23}$, никаких затруднений не вызывают, за исключением тех случаев, когда энергия небольшого числа спинов сравнима с $k T$.

КРАТКАЯ БИБЛИОГРАФИЯ

Попытка составить полную библиографию по магнитному резонансу безнадёжна, так как число статей по этому вопросу чрезвычайно велико. Кроме того, такой список работ не принес бы пользы читателю, впервые приступающему к изучению новой для него области, поскольку ему было бы трудно разобраться в предмете и выяснить, с чего начать изучение. Поэтому мы составили краткий список работ, в которых рассматриваются наиболее важные положения магнитного резонанса. В некоторых случаях были отобраны статьи, которые являются основополагающими, в других — обзорные статьи. В ряде случаев отобраны статьи, дополняющие содержание книги. Например, такие важные вопросы, как кросс-релаксация, спиновая температура, ядерная поляризация, не рассматриваются в этой книге. Несколько статей было выбрано потому, что они сами содержат хорошую библиографию.

В библиографии не отражены многие вопросы, связанные с магнитным резонансом, например теория мазеров и лазеров. Однако и без этого библиография получилась довольно большой. Мы надеемся, что она достаточно велика для первого знакомства с предметом¹⁾.

Основные статьи

- Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946).
 Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Nuclear Induction, *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946).
 Bloch F., Hansen W. W., Packard M., The Nuclear Induction Experiment, *Phys. Rev.*, **70**, 474 (1946).
 Bloch F., Nuclear Induction, *Phys. Rev.*, **70**, 460 (1946).
 Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
 (Сокращённые переводы см. в научно-реферативном сборнике «Парамагнетизм и β -распад», сер. 2, вып. 8, ИЛ, 1958.)

Учебники, монографии и обзорные статьи

- Pake G. E., Nuclear Magnetic Resonance, в книге *Solid State Physics*, vol. 2, Seitz and Turnbull, eds., New York, 1956, p. 1. Collected articles, *Nuovo Cimento Suppl.*, vol. VI, ser. X, p. 808 (1957).
 Pake G. E., Paramagnetic Resonance, New York, 1962 (см. перевод: Дж. Пейк, Парамагнитный резонанс, изд-во «Мир», 1965).
 Andrew E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge, England, 1955 (см. перевод: Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957).
 Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York, 1959 (см. перевод: Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962).

¹⁾ Звездочками обозначена литература, добавленная редактором перевода.

- Gorter C. J., Paramagnetic Relaxation, New York, 1947 (см. перевод: К. Горттер, Парамагнитная релаксация, ИЛ, 1949).
 Ingram D. J. E., Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, London, 1955 (см. перевод: Д. Инграм, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, ИЛ, 1959).
 Saha A. K., Das T. P., Theory and Applications of Nuclear Induction, Calcutta, India, Saha Institute of Nuclear Physics, 1957.
 Cohen M. H., Reif F., Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids, в книге *Solid State Physics*, vol. 5, eds. Seitz and Turnbull, New York, 1957, p. 321.
 Das T. P., Hahn E. L., Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, в книге *Solid State Physics*, Supplement 1, eds. Seitz and Turnbull, New York, 1958.
 Rowland T. J., Nuclear Magnetic Resonance in Metals, в книге *Progress in Materials Sci.*, vol. 9, ed. B. Chalmers, Oxford, 1961, p. 1.
 Pound R. V., *Progress in Nuclear Phys.*, vol. 2, ed. O. R. Frisch, London, 1952, p. 21.
 Low W., Paramagnetic Resonance in Solids, в книге *Solid State Physics*, Supplement 2, eds. Seitz and Turnbull, New York, 1960 (см. перевод: В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твёрдых телах, ИЛ, 1961).
 Griffith J. S., The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge, 1961.
 Ramsey N. F., Nuclear Moments, New York, 1953 (см. перевод в книге *Экспериментальная ядерная физика*, под ред. Э. Серпе, т. I, ИЛ, 1955).
 Ramsey N. F., Molecular Beams, Oxford, 1956 (см. перевод: Н. Рамзей, Молекулярные пучки, ИЛ, 1960).
 Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1961 (см. перевод: А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963).
 Bloembergen N., Nuclear Magnetic Relaxation, New York, 1961.
 Roberts J. D., Nuclear Magnetic Resonance, New York, 1959 (см. перевод: Дж. Робертс, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1961).
 *Инграм Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, 1961.
 *Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г., Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962.
 *Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959.
 *Альтшулер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, М., 1961.
 *ЯМР и ЭПР-спектроскопия, ИЛ, 1964.
 *Леше А., Ядерная индукция, ИЛ, 1963.
 *Копферман Г., Ядерные моменты, ИЛ, 1960.
 *Робертс Дж., Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения, ИЛ, 1963.
 *Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, ИЛ, 1964.
 *Стрендберг М., Радиоспектроскопия, ИЛ, 1956.
 *Скрипов Ф. И., Курс лекций по радиоспектроскопии.
 *Александров И. В., Теория ядерного магнитного резонанса, изд-во «Наука», 1964.

Общая теория магнитного резонанса

- Pines D., Slichter C. P., Relaxation Times in Magnetic Resonance, *Phys. Rev.*, **100**, 1014 (1955).
 Torrey H. C., Bloch Equations with Diffusion Terms, *Phys. Rev.*, **104**, 563 (1956).

- Kubo R., Tomita K., A General Theory of Magnetic Resonance Absorption, *Journ. Phys. Soc. Japan*, **9**, 888 (1954).
 Anderson P. W., Weiss P. R., Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 269 (1953).
 Anderson P. W., A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange of Motion, *Journ. Phys. Soc. Japan*, **9**, 316 (1954).
 Wangness R. K., Bloch F., The Dynamical Theory of Nuclear Induction, *Phys. Rev.*, **89**, 728 (1953).
 Bloch F., Dynamical Theory of Nuclear Induction. II, *Phys. Rev.*, **102**, 104 (1956).
 Redfield A. G., On the Theory of Relaxation Processes, *IBM Journ.*, **1**, 19 (1957).
 Torrey H. C., Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion, *Phys. Rev.*, **92**, 962 (1953).

Ядерный магнитный резонанс в металлах

- Townes C. H., Herring C., Knight W. D., The Effect of Electronic Paramagnetism on Nuclear Magnetic Resonance Frequencies in Metals, *Phys. Rev.*, **77**, 852 (1950).
 Knight W. D., Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals, в книге *Solid State Physics*, vol. 2, eds. Seitz and Turnbull, New York, 1956, p. 93.
 Korringa J., Nuclear Magnetic Relaxation and Resonance Line Shift in Metals, *Physica*, **16**, 601 (1950).
 Halcomb D. F., Norberg R. E., Nuclear Spin Relaxation in Alkali Metals, *Phys. Rev.*, **98**, 1074 (1955).
 Benedek G., Kushida T., The Pressure Dependence of the Knight Shift in the Alkali Metals and Copper, *Journ. Phys. Chem. Solids*, **5**, 241 (1958).

$I_1 \cdot I_2$ -связь

- Ramsey N. F., Purcell E. M., Interactions between Nuclear Spins in Molecules, *Phys. Rev.*, **85**, 143 (1952).
 Hahn E. L., Maxwell D. E., Spin Echo Measurements of Nuclear Spin Coupling in Molecules, *Phys. Rev.*, **88**, 1070 (1952).
 Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., Nuclear Magnetic Resonance Multiplets in Liquids, *Journ. Chem. Phys.*, **21**, 279 (1953).
 Ramsey N. F., Electron Coupled Interactions Between Nuclear Spins in Molecules, *Phys. Rev.*, **91**, 303 (1953).
 Bloembergen N., Rowland T. J., Nuclear Spin Exchange in Solids: Tl^{203} and Tl^{205} Magnetic Resonance in Thallium and Thallous Oxide, *Phys. Rev.*, **97**, 1679 (1955).
 Ruderman M. A., Kittel C., Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954).
 Yosida K., Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957).
 McConnell H. M., McLean A. D., Reilly C. A., Analysis of Spin-Spin Multiplets in Nuclear Magnetic Resonance Spectra, *Journ. Chem. Phys.*, **23**, 1152 (1955).
 McConnell H. M., Molecular Orbital Approximation to Electron Coupled Interaction Between Nuclear Spins, *Journ. Chem. Phys.*, **24**, 460 (1956).
 Anderson W. A., Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Some Hydrocarbons, *Phys. Rev.*, **102**, 151 (1956).

Импульсные методы

- Hahn E. L., Spin Echoes, *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950).
 Carr H. Y., Purcell E. M., Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *Phys. Rev.*, **94**, 630 (1954).
 *Померанцев Н. М., Явление спиновых эхо и его применение, *Усп. физич. наук*, **65**, 87 (1958).

Второй момент

- Broer L. J. F., On the Theory of Paramagnetic Relaxation, *Physica*, **10**, 801 (1943).
 Van Vleck J. H., The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals, *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
 Pake G. E., Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line, *Journ. Chem. Phys.*, **16**, 327 (1948).
 Gutowsky H. S., Pake G. E., Nuclear Magnetism in Studies of Molecular Structure and Rotation in Solid: Ammonium Salts, *Journ. Chem. Phys.*, **16**, 1164 (1948).
 Andrew E. R., Eades R. G., A Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Three Solid Benzenes, *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 537 (1953).
 Gutowsky H. S., Pake G. E., Structural Investigations by Means of Nuclear Magnetism. II — Hindered Rotation in Solids, *Journ. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950).

Ядерная поляризация

- Overhauser A. W., Polarization of Nuclei in Metals, *Phys. Rev.*, **92**, 411 (1953) [см. сокращенный перевод в сборнике «Проблемы современной физики», вып. 6 (1965)].
 Carver T. R., Slichter C. P., Experimental Verification of the Overhauser Nuclear Polarization Effect, *Phys. Rev.*, **102**, 975 (1956).
 Abragam A., Overhauser Effect in Nonmetals, *Phys. Rev.*, **98**, 1729 (1955).
 Jeffries C. D., Polarization of Nuclei by Resonance Saturation in Paramagnetic Crystals, *Phys. Rev.*, **106**, 164 (1957).
 Uebbersfeld J., Motchane J. L., Erb E., Augmentation de la Polarisation nucléaire dans les liquides et gaz adsorbés sur un charbon. Extension aux solides contenant des impuretés paramagnétiques, *Journ. phys. rad.*, **19**, 843 (1958).
 Abragam A., Proctor W. G., Une nouvelle méthode de polarisation dynamique des noyaux atomique dans les solides, *Compt. rend.*, **246**, 2253 (1958).
 Jeffries C. D., Dynamic Nuclear Polarization, в книге *Progress in Cryogenics*, London, 1961.
 Хуцишвили Г. Р., Эффект Оверхаузера и родственные явления, *Усп. физич. наук*, **71**, 9 (1960).
 Webb R. H., Steady-State Nuclear Polarizations via Electronic Transitions, *Amer. Journ. Phys.*, **29**, 428 (1961).
 *Джеффрис К., Динамическая ориентация ядер, изд-во «Мир», 1965.
 *Хуцишвили Г. Р., Спиновая диффузия, *Усп. физич. наук*, **87**, 189 (1965).

Квадрупольные эффекты

- Pound R. V., Nuclear Electric Quadrupole Interactions in Crystals, *Phys. Rev.*, **79**, 685 (1950).
 Bloembergen N., Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids, *Phys. Soc.*, **1** (1955).

- Rowland T. J., Nuclear Magnetic Resonance in Copper Alloys. Electron Distribution Around Solute Atoms, *Phys. Rev.*, **119**, 900 (1960).
- Kohn W., Vosko S. H., Theory of Nuclear Resonance Intensity in Dilute Alloys, *Phys. Rev.*, **119**, 912 (1960).
- Das T. P., Pomerantz M., Nuclear Quadrupole Interaction in Pure Metals, *Phys. Rev.*, **123**, 2070 (1961).
- Kushida T., Benedek G., Bloembergen N., Dependence of Pure Quadrupole Resonance Frequency on Pressure and Temperature, *Phys. Rev.*, **104**, 1364 (1956).
- *Гречишкин В. С., Айбиндер Н. Е., Ядерный спиновый резонанс, *Усп. физич. наук*, **80**, 597 (1963).
- *Труды Пермского Гос. Университета, т. 11, вып. 2, 1964.

Химические сдвиги

- Proctor W. G., Yu F. C., The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound, *Phys. Rev.*, **77**, 717 (1950).
- Dickinson W. C., Dependence of the F^{19} Nuclear Resonance Position on Chemical Compound, *Phys. Rev.*, **77**, 736 (1950).
- Gutowsky H. S., Hoffman C. J., Chemical Shifts in the Magnetic Resonance of F^{19} , *Phys. Rev. Letters*, **80**, 110 (1950).
- Ramsey N. F., Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules, *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950).
- Ramsey N. F., Chemical Effects in Nuclear Magnetic Resonance and in Diamagnetic Susceptibility, *Phys. Rev.*, **86**, 243 (1952).
- Saika A., Slichter C. P., A Note on the Fluorine Resonance Shifts, *Journ. Chem. Phys.*, **22**, 26 (1954).
- Pople J. A., The Theory of Chemical Shifts in Nuclear Magnetic Resonance. I—Induced Current Densities, *Proc. Roy. Soc.*, **A239**, 541 (1957).
- Pople J. A., The Theory of Chemical Shifts in Nuclear Magnetic Resonance. II—Interpretation of Proton Shifts, *Proc. Roy. Soc.*, **A239**, 550 (1957).
- McConnell H. M., Theory of Nuclear Magnetic Shielding in Molecules. I—Longrange Dipolar Shielding of Protons, *Journ. Chem. Phys.*, **27**, 226 (1966).
- Freeman R., Murray G., Richards R., Cobalt Nuclear Resonance Spectra, *Proc. Roy. Soc.*, **A242**, 455 (1957).

Спиновая температура

- Bloembergen N., On the Interaction of Nuclear Spins in a Crystalline Lattice, *Physica*, **15**, 386 (1949).
- Purcell E. M., Pound R. V., A Nuclear Spin System at Negative Temperature, *Phys. Rev. Letters*, **81**, 279 (1951).
- Abragam A., Proctor W. G., Experiments on Spin Temperature, *Phys. Rev. Letters*, **106**, 160 (1957).
- Abragam A., Proctor W. G., Spin Temperature, *Phys. Rev.*, **109**, 1441 (1958).
- Redfield A. G., Nuclear Magnetic Resonance Saturation and Rotary Saturation in Solids, *Phys. Rev.*, **98**, 1787 (1955).
- Redfield A. G., Nuclear Spin-Lattice Relaxation Time in Copper and Aluminum, *Phys. Rev.*, **101**, 67 (1956).
- Slichter C. P., Holton W. C., Adiabatic Demagnetization in a Rotating Reference System, *Phys. Rev.*, **122**, 1701 (1961).
- Anderson A. G., Redfield A. G., Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Metals, *Phys. Rev.*, **116**, 583 (1959).

- Hebel L. C., Slichter C. P., Nuclear Spin Relaxation in Normal and Superconducting Aluminum, *Phys. Rev.*, **113**, 1504 (1959).
- Anderson A., Nonresonant Nuclear Spin Absorption in Li, Na and Al, *Phys. Rev.*, **115**, 863 (1959).
- *Поулз Д., Отрицательные абсолютные температуры и температура во вращающихся системах координат, *Усп. физич. наук*, **84**, 693 (1964).

Влияние движений

- Gutowsky H. S., Saika A., Dissociation, Chemical Exchange, and the Proton Magnetic Resonance in Some Aqueous Electrolytes, *Journ. Chem. Phys.*, **21**, 1688 (1953).
- Arnold J. T., Magnetic Resonances of Protons in Ethyl Alcohol, *Phys. Rev.*, **102**, 136 (1956).
- Kubo R., Note on the Stochastic Theory of Resonance Absorption, *Journ. Phys. Soc. Japan*, **9**, 935 (1954).
- McConnell H. M., Reaction Rates by Nuclear Magnetic Resonance, *Journ. Chem. Phys.*, **28**, 430 (1958).
- Meiboom S., Luz Z., Gill D., Proton Relaxation in Water, *Journ. Chem. Phys.*, **27**, 1411 (1957) (letter).

Кросс-релаксация

- Bloembergen N., Shapiro S., Pershan P. S., Artman J. O., Cross-Relaxation in Spin Systems, *Phys. Rev.*, **114**, 445 (1959).
- Pershan P. S., Cross Relaxation in LiF, *Phys. Rev.*, **117**, 109 (1960).

Электронный спиновый резонанс в парамагнитных системах

- Bleaney B., Stevens K. W. H., Paramagnetic Resonance, *Rep. Progr. Phys.*, **16**, 108 (1953).
- Castner T. G., Känzig W., The Electronic Structure of V-Centers, *Journ. Phys. Chem. Sol.*, **3**, 178 (1957).
- Watkins G. D., Electron Spin Resonance of M^{++} in Alkali Chlorides: Association with Vacancies and Impurities, *Phys. Rev.*, **113**, 79 (1959).
- Watkins G. D., Motion of Mn^{++} -Cation Vacancy Pairs in NaCl: Study by Electron Spin Resonance and Dielectric Loss, *Phys. Rev.*, **113**, 91 (1959).
- Feher G., Observation of Nuclear Magnetic Resonances via the Electron Spin Resonance Line, *Phys. Rev.*, **103**, 834 (1956).
- Feher G., Electronic Structure of F Centers in KCl by the Electron Spin Double Resonance Technique, *Phys. Rev.*, **105**, 1122 (1957).
- Feher G., Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. I—Electronic Structure of Donors by the Electron Nuclear Double Resonance Technique, *Phys. Rev.*, **114**, 1219 (1959).
- Woodbury H. H., Ludwig G. W., Spin Resonance of Transition Metals in Silicon, *Phys. Rev.*, **117**, 102 (1960).
- Kip A. F., Kittel C., Levy R. A., Portis A. M., Electronic Structure of F Centers: Hyperfine Interactions in Electron Spin Resonance, *Phys. Rev.*, **91**, 1066 (1953).
- Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Optical Absorption of Cl_2^- Molecule-Ions in Irradiated Potassium Chloride, *Phys. Rev.*, **111**, 1235 (1958).
- Weger M., Passage Effects in Paramagnetic Resonance Experiments, *Bell Syst. Techn. Journ.*, **39**, 1013 (1960) (Monograph 3663).

Feher G., Kip A. F., Electron Spin Resonance Absorption in Metals. I — Experimental, Phys. Rev., **98**, 337 (1955).

*Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, сборник, ИЛ, 1962.

Ядерный резонанс в ферромагнетиках

Portis A. M., Gossard A. C., Nuclear Resonance in Ferromagnetic Cobalt, Journ. Appl. Phys., **31**, 2059 (1960).

Marshall W., Orientation of Nuclei in Ferromagnets, Phys. Rev., **110**, 1280 (1958).

Watson R. E., Freeman A. J., Origin of Effective Fields in Magnetic Materials, Phys. Rev., **123**, 2027 (1961).

Benedek G., Armstrong J., The Pressure and Temperature Dependence of the Fe^{57} Nuclear Magnetic Resonance Frequency in Ferromagnetic Iron, Journ. Appl. Phys., **32**, 1065 (1961).

Ядерный резонанс в парамагнитных и антиферромагнитных веществах

Bloembergen N., Fine Structure of the Magnetic Resonance Line of Protons in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Physica, **16**, 95 (1950).

Poullis N. J., Handeman G. E. G., The Temperature Dependence of the Spontaneous Magnetization in an Antiferromagnetic Single Crystal, Physica, **19**, 391 (1953).

Shulman R. G., Jaccarino V., Nuclear Magnetic Resonance in Paramagnetic MnF_2 , Phys. Rev., **108**, 1219 (1957).

Jaccarino N., Shulman R. G., Observation of Nuclear Magnetic Resonance in Antiferromagnetic MnF_2 , Phys. Rev., **107**, 1196 (1957).

Benedek G., Kushida T., Phys. Rev., **118**, 46 (1960).

Marshall W., Stuart R. N., Theory of Transition Ion Complexes, Phys. Rev., **123**, 2048 (1961).

*Антиферромагнетизм, сборник, ИЛ, 1956.

Ферромагнитный резонанс

Lax B., Button K., Microwave Ferrites and Ferrimagnetics, New York, 1962 (см. перевод: Б. Лакс, К. Баттон, Сверхвысокочастотные ферриты и ферримангнетики, изд-во «Мир», 1965).

*Ферромагнитный резонанс, сборник, ИЛ, 1952.

*Ферромагнитный резонанс, сборник, Физматгиз, 1961.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Gorter C. J., Broer L. J. F., Physica, **9**, 591 (1942).
- Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
- Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
- Kubo R., Tomita K., Journ. Phys. Soc., Japan, **9**, 888 (1954).
- Hobson E. W., The Theory of Functions of a Real Variable and the Theory of Fourier's Series, Cambridge, 1926, p. 353.
- Andrew E. R., Eades R. G., Proc. Roy. Soc., **A218**, 537 (1953).
- Ramsey N. F., Phys. Rev., **78**, 699 (1950); Phys. Rev., **86**, 243 (1952).
- Lamb W., Phys. Rev., **60**, 817 (1941).
- Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A239**, 541, 550 (1957).
- Pines D., в книге Solid State Physics, vol. 1, eds. F. Seitz and D. Turnbull, New York, 1955, p. 38.
- Pauling L., Wilson E. B., Jr., Introduction to Quantum Mechanics, New York, 1935, p. 232.
- Schumacher R. T., Slichter C. P., Phys. Rev., **101**, 58 (1956).
- Ryter Ch., Phys. Rev. Letters, **5**, 10 (1960).
- Kohn W., Phys. Rev., **96**, 590 (1954).
- Kjeldaaas T., Jr., Kohn W., Phys. Rev., **101**, 66 (1956).
- Gossard A. C., Portis A. M., Phys. Rev. Letters, **3**, 164 (1959); Journ. Appl. Phys. Suppl., **31**, 2055 (1960).
- Marshall W., Phys. Rev., **110**, 1280 (1958).
- Watson R., Freeman A., Phys. Rev., **123**, 2027 (1961).
- Fröhlich F., Nabarro F. R. N., Proc. Roy. Soc., **A175**, 382 (1940).
- Van Vleck J. H., Rev. Mod. Phys., **34**, 681 (1962).
- Gorter C. J., Paramagnetic Relaxation, New York, 1947 (см. перевод: К. Гортер, Парамагнитная релаксация, ИЛ, 1949).
- Hebel L. C., Slichter C. P., Phys. Rev., **113**, 1504 (1959).
- Korringa J., Physica, **16**, 601 (1950).
- Tolman R. C., The Principles of Statistical Mechanics, New York.
- Redfield A. G., IBM Journ. Res. Develop., **1**, 19 (1957).
- Wangsness R. K., Bloch F., Phys. Rev., **89**, 728 (1953).
- Bloch F., Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
- Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
- Walker L. R., Wertheim G. K., Jaccarino V., Phys. Rev. Letters, **6**, 98 (1961).
- Rose M. E., Elementary Theory of Angular Momentum, New York, 1957.
- Ambler E., Eisenstein J. C., Schooley J. F., Journ. Math. Phys., **3**, 118, 760 (1962).
- Sternheimer R. M., Phys. Rev., **84**, 244 (1951); **86**, 316 (1952); **95**, 736 (1954).
- Castner T. G., Känzig W., Journ. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957).
- Delbecq C. J., Smaller B., Yuster P. H., Phys. Rev., **111**, 1235 (1958).
- Eyring H., Walter J., Kimball G. E., Quantum Chemistry, New York, ch. XI, XII (см. перевод: Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948).
- Anderson P. W., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к русскому изданию	7
Предисловие автора	9
Глава 1. Понятие о магнитном резонансе	11
§ 1. Введение	11
§ 2. Элементарная теория резонанса	13
§ 3. Поглощение энергии и спин-решеточная релаксация	15
Глава 2. Основы теории	22
§ 1. Движение невзаимодействующих спинов. Классическое рассмотрение	22
§ 2. Квантовомеханическое описание спина в постоянном поле	24
§ 3. Уравнения движения для средних значений	30
§ 4. Эффекты, связанные с переменными магнитными полями	32
§ 5. Экспоненциальные операторы	39
§ 6. Квантовомеханическое рассмотрение движения магнитного момента во вращающемся магнитном поле	43
§ 7. Уравнения Блоха	45
§ 8. Решение уравнений Блоха в случае малых H_1	48
§ 9. Соотношения между переходным и стационарным откликами системы и между действительной и мнимой частями восприимчивости	52
§ 10. Микроскопическая теория поглощения и дисперсии	61
Глава 3. Магнитное дипольное уширение резонансных линий в жесткой решетке	67
§ 1. Введение	67
§ 2. Основное взаимодействие	68
§ 3. Метод моментов	74
§ 4. Пример применения вторых моментов	86
Глава 4. Магнитные взаимодействия ядер с электронами	92
§ 1. Введение	92
§ 2. Экспериментальные данные по химическим сдвигам	93
§ 3. Замораживание орбитального движения	94
§ 4. Формальная теория химических сдвигов	98
§ 5. Вычисление плотности тока	103
§ 6. Взаимодействие электронных спинов	118
§ 7. Найтовский сдвиг	124
§ 8. Эффекты второго порядка. Косвенная ядерная связь	141

Глава 5. Спин-решеточная релаксация и сужение линий, обусловленное молекулярным движением	160
§ 1. Введение	160
§ 2. Релаксация системы, описываемой спиновой температурой	161
§ 3. Ядерная релаксация в металле	168
§ 4. Матрица плотности. Общие соотношения	175
§ 5. Матрица плотности. Пример	183
§ 6. Теория Блоха—Вангснесса—Редфилда	193
§ 7. Пример применения теории Редфилда	201
§ 8. Влияние внешнего переменного поля	211
Глава 6. Электрические квадрупольные эффекты	216
§ 1. Введение	216
§ 2. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия. I	217
§ 3. Коэффициенты Клебша—Гордана, неприводимые тензорные операторы и теорема Вигнера—Эккарта	220
§ 4. Гамильтониан квадрупольного взаимодействия. II	227
§ 5. Случай сильного и слабого магнитных полей	230
§ 6. Вычисление градиентов поля	233
Глава 7. Электронный спиновый резонанс	237
§ 1. Введение	237
§ 2. Пример спин-орбитального взаимодействия и кристаллических полей	240
§ 3. Сверхтонкая структура	253
§ 4. V_k -центры	260
Глава 8. Заключение	286
Задачи	288
К главе 2	288
К главе 3	290
К главе 4	291
К главе 5	294
К главе 6	295
К главе 7	296
Приложения	298
А. Теорема об экспоненциальных операторах	298
Б. Некоторые новые выражения для восприимчивости	299
В. Вывод функции корреляции для поля, случайным образом принимающего значения $\pm h_0$	304
Г. Теорема, следующая из теории возмущений	305
Д. Высокотемпературное приближение	310
Краткая библиография	314
Основные статьи	314
Учебники, монографии и обзорные статьи	314
Общая теория магнитного резонанса	315
Ядерный магнитный резонанс в металлах	316
$I_1 \cdot I_2$ -связь	316
Импульсные методы	317
Второй момент	317
Ядерная поляризация	317

Квадрупольные эффекты	317
Химические сдвиги	318
Спиновая температура	318
Влияние движений	319
Кросс-релаксация	319
Электронный спиновый резонанс в парамагнитных системах	319
Ядерный резонанс в ферромагнетиках	320
Ядерный резонанс в парамагнитных и антиферромагнитных веществах	320
Ферромагнитный резонанс	320
Цитированная литература	321

Ч. Сликтер

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Редактор *Н. Л. ТЕЛЕСНИН*

Переплет художника *Л. Г. Ларского*

Художественный редактор *П. Ф. Никунде*

Технический редактор *Н. А. Иовлева*

Сдано в производство 14/II 1967 г. Подписано к печати 19/VII 1967 г.
Бумага тип. № 2 60×90¹/₁₆ = 10,38 бум. л. Усл. печ. л. 20,75. Уч.-изд. л. 18,67.
Изд. № 2/3972. Цена 1 р. 49 к. Зак. 579.
(Темплан изд-ва „Мир“ пор. № 60)

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“
Москва, 1-й Рижский пер., д. 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский проспект, 29